

ELEKTRONITIEHYS METALLIN VAKANSSISSA

Diplomityö

Teknillinen korkeakoulu

Teknillisen fysiikan osasto

Matti Manninen

DØ 47

Työ saatu 31.5.1974.

Jätetty tarkastettavaksi 4.12.1974

Tehty dosentti Jouko Arposen johdolla ja
tekn. tri Pekka Hautojärven ohjauksella.

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun teknillisen fysiikan osastolla ydintekniikan laboratoriossa. Työn johtajana on toiminut dosentti Jouko Arponen ja ohjaajana tekn. tri Pekka Hautojärvi. Kiitän heitä sekä tekn. lis. Risto Niemistä kannustavasta ohjauksesta. Prof. Pekka Jauhoa haluan kiittää hänen työtäni kohtaan osoittamasta mielenkiinnosta.

Otaniemessä, joulukuun 4. päivänä 1974

Matti Manninen
Matti Manninen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. TIHEYSFUNKTIONAALINEN FORMALISMI	6
2.1. Variaatioperiaate	6
2.2. Thomas-Fermi-approksimaatio	9
2.3. Parannuksia Thomas-Fermi-approksimaatioon	11
2.4. Gradienttikehitelmät	14
2.5. Friedelin oskillaatiot	18
3. HARTREE-FOCK-APPROKSIMAATIO	20
3.1. Hartree-Fock-yhtälöt	20
3.2. Slaterin vaihtopotentiaali	21
3.3. Kohnin ja Shammin vaihtopotentiaali	23
3.4. Vaihtopotentiaalin gradienttikehitelmät	24
4. ELEKTRONITIHEYD METALLIN VAKANSSISSA	26
4.1. Yleistä	26
4.2. Tasaisen taustavarauksen malli	28
4.3. Statistiset menetelmät	30
4.3.1. Thomas-Fermi- ja Thomas-Fermi-Dirac-laskut	30
4.3.2. Varjostettu Greenin funktio	32
4.3.3. Gradienttikorjaukset	33
4.4. Hartree-Fock-laskut	38
4.4.1. Yksihiukkasaaltofunktioiden lukumäärä	41

4.4.2. Varjostetun Greenin funktion käyttö	
HF-laskuissa	43
4.4.3. Tarkistusmenetelmät	44
4.5. Tulosten tarkastelu	48
4.5.1. TF-, TFW- ja H-elektronitiheydet	48
4.5.2. TFD-, TFDW- ja HF-elektronitiheydet	49
4.5.3. Taustavarauksen muodon vaikutus elektronitiheyteen	52
4.5.4. Vertaus pinalaskuihin	54
4.5.5. Sironlapotentiaali	56
4.5.6. Vakanssin aiheuttama ominaisvastus	58
4.6. Yhteenluto	59
5. POSITRONIANNIHILAATIO METALLISSA	60
5.1. Mittausmenetelmät	60
5.2. Positronin aaltofunktio	61
5.3. Elinaika	61
5.4. Kulmakorrelaatio	63
6. POSITRONIANNIHILAATIO VAKANSSISSA	67
6.1. Positronin potentiaali vakanssissa	68
6.2. Positronin sidosennergia ja elinaika vakanssissa	73
6.3. Kulmakorrelaatio alumiinin vakanssissa	77
6.4. Johtopäätökset	84
7. TIIVISTELMÄ	86
KIRJALLISUUSVIITTEET	88
LIITTEET	90

1. JOHDANTO

Kidevirheillä on usein ratkaiseva vaikutus metallien ja yleensä kiinteiden aineiden fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten sähkönjohtavuuteen, lujuuteen ja optisiin ominaisuuksiin. Metalleissa erotetaan tavallisesti seuraavat hilavirheet: vakanssit, välisija-atomit, dislokaatiot, pinousviat, voidit ja pinnat. Elektronimikroskoopilla voidaan nähdä suurimmat virheet, dislokaatiot, raerajat ja suuret voidit. Näin voidaan määrätä virheiden konsentraatio, voidien koko ja muoto, dislokaatioiden suunta ja tyyppi (ruuvi- tai särmädislokaatio). Kenttäionimikroskoopilla päästään nykyään noin $2...3 \text{ \AA}$:n resoluutioon ja sillä voidaan nähdä jopa yksittäisiä kidevirheitä, vakansseja ja dislokaatioita. Kenttäionimikroskoopilla saadaan kuitenkin kuva vain metallin pinnasta, jossa kidevirheiden rakenne saattaa olla erilainen kuin metallin sisäosissa.

Kidevirheiden sisäisestä rakenteesta, atomien järjestyntymisestä ja elektronitiloista, saadaan kokeellista tietoa vain epäsuorilla mittausmenetelmillä. Tällaisia ovat esimerkiksi sähkönjohtavuuden mittaus virheitä sisältävässä metallissa ja positroniannihilaation käyttö. Kaikille menetelmille on yhteistä, että kidevirheen rakenne saadaan selville vasta suuren teoreettisen työn tuloksena. Toisaalta teoreettista mallia voidaan testata sillä, kuinka hyvin se kuvaa mahdollisimman monia mitattavia ominaisuuksia.

Metallin kidevirheitä, vakansseja, välisija-atomeja ja dislokaatioita, on paljon tutkittu mallilla, jossa kaikki vuorovaikutukset sisältyvät kahden atomin väliseen potentiaa-

liin. Näin voidaan tutkia virheiden muodostumisenergioita, diffuusiota, atomien relaksaatiota virheiden ympäristössä ja virheiden välistä vuorovaikutusta. Tämä menetelmä on kuitenkin hyvin epätarkka eikä sillä saada tietoa kidevirheiden elektronirakenteesta.

Metallien ominaisuudet määräytyvät paljolti elektroni-
kaasun ominaisuuksista. Sama pätee myös kidevirheisiin. Vakansseja ja pintoja on tutkittu laskemalla johtavuuselektronitilojen muutokset virheen kohdalla. Tällöin oletetaan yleensä, että virheellä ei ole vaikutusta sitä ympäröivien atomien sijaintipaikkoihin. Vakanssin tapauksessa on lähtökohta tavallisesti ollut sirontateoreettinen. Johtavuuselektronien on annettu sirota potentiaalista, joka on valittu siten, että varaustasapainoehto toteutuu kidevirheen ympäristössä. Menetelmän heikkous on siinä, että potentiaalin muoto voidaan valita lähes mielivaltaisesti.

Viime aikoina on erityisesti metallin pintoja tarkasteltu runsaasti ns. tasaisen taustavarauksen mallilla ("jellium-malli"). Siinä ionivaraukset tasoitetaan tasaiseksi taustavaraukseksi, ja johtavuuselektronit muodostavat vapaan elektronikaasun. Tässä mallissa on vakanssia tutkittu äskettäin Thomas-Fermi-approksimaatiolla /1,2/. Vakanssin muodostaa tasaisessa taustavarauksessa oleva pallonmuotoinen aukko, jonka säde on yhden atomin viemän tilavuuden säde. Thomas-Fermi-approksimaatiolla saadut elektronitiheydet vakanssin keskellä ovat paljon suurempia kuin sirontateoreettisesti saadut tulokset.

Elektronitiheyden laskemiseen voidaan käyttää Hartree- ja Hartree-Fock-approksimaatioita ja toisaalta statistista

Thomas-Fermi-approksimaatiota. Hartree-Fock-yhtälöiden ratkaiseminen on vaihtovuorovaikutustermistä johtuen lähes mahdoton tehtävä, kun hiukkaslukumäärä on suuri. Yleensä Hartree-Fock-laskuissa korvataankin vaihtopotentiaali lokaalisella approksimaatiolla, jolloin yhtälöt muistuttavat muodoltaan Hartree-yhtälöitä. Thomas-Fermi-approksimaatio on yksinkertaisin esimerkki ns. tiheysfunktionaalisesta formalismista. Siinä pyritään esittämään systeemin kokonaisenergia elektronitiheyden funktionaalina. Elektronitiheyttä varioimalla etsitään energian minimiarvo, joka on approksimaatio systeemin perustilan energialle. Tiheysfunktionaalista formalismia käyttäen voidaan Thomas-Fermi-teoriaan sisällyttää vaihtoja korrelaatioefektejä sekä ei-lokaalisia efektejä ns. gradienttikehitelmän avulla. Tämän työn toisessa luvussa esitellään tiheysfunktionaalinen formalismi ja Thomas-Fermi- ja Thomas-Fermi-Dirac-yhtälöt sekä gradienttikehitelmät. Kolmannessa luvussa tarkastellaan Hartree-Fock-yhtälöitä ja vaihtopotentiaalin eri approksimaatioita.

Neljännessä luvussa sovelletaan eri approksimaatioita metallin vakanssin elektronitiheyden laskemiseen. Metallia tarkastellaan tasaisen taustavarauksen mallissa. Samalla, kun saadaan arvio elektronitiheydelle, tarjoutuu mahdollisuus eri menetelmillä saatujen elektronijakautumien suoraan vertailuun. Tämä vertailu tehdään kahdessa metallissa, alumiinissa ja natriumissa, jotka edustavat tiheää ja harvaa elektronikaasua. Hartree-Fock-elektronitiheys vakanssissa laskettiin lisäksi yhdeksälle ja Thomas-Fermi-elektronitiheys 14 eri metallille.

Työn toisessa osassa, viidennessä ja kuudennessa luvussa, tarkastellaan positroniannihilaatiota. Useat kidevirheet, metalleissa vakanssit, dislokaatiot ja voidit, aiheuttavat positronille potentiaaliukuopan, jossa voi esiintyä positronin sidottuja tiloja. Kidevirheeseen loukkuuntuneen positronin mitattavat annihilaatioparametrit, elinaika ja kulmakorrelaatio, ovat erilaisia kuin ehjässä kiteessä annihiloituvan positronin. Koska positronin annihilaatio-ominaisuudet riippuvat sitä ympäröivästä elektronitiheydestä, voidaan positronimittauksilla selvittää kidevirheen sisäistä elektronirakennetta. Tämän selvittämiseksi täytyy kuitenkin tuntea positronin aaltofunktio ja pystyä laskemaan sen ja elektronitilojen avulla positronin annihilaatioparametrit.

Luvussa kuusi lasketaan vakanssiin loukkuuntuneen positronin elinaika ja kulmakorrelaatiokäyrä. Positronin potentiaalin, samoin kuin annihilaatioparametrienkin, laskemiseksi on kirjallisuudessa esitetty useita eri malleja. Eri menetelmillä saatuja tuloksia vertaillaan keskenään ja koetuloksiin. Edelleen tarkastellaan eri menetelmillä laskettuja elektronitiheyksiä kokeellisten positronitulosten valossa.

Yhtälöiden ja numeeristen laskujen yksinkertaistamiseksi käytetään atomiyksiköitä. Tällöin $a_0 = \hbar = m_0 = e = 1$, eikä niitä kirjoiteta aina näkyviin. Valon nopeus on $c = 137$, energian yksikkö on $27.2 \text{ eV} = 2 \text{ Ry}$, ajan yksikkö on $2.42 \cdot 10^{-17} \text{ s}$. Kuvissa ja taulukoissa käytetään myös muita yksiköitä.

Työhön liittyy runsaasti numeerisia laskuja. Näissä käytettyjä menetelmiä on kuvattu lyhyesti liitteessä B. Tietokoneohjelmissa on käytetty Univac 1108/NUALGOL-järjestelmää. Koska työ liittyy varsinkin positronilaskujen osalta läheisesti R. Niemisen lisensiaattityöhön /2/, on näissä käytetty muutamia yhteisiä ohjelmia.

2. TIHEYSFUNKTIONAALINEN FORMALISMI

2.1. Variaatioperiaate

Tiheysfunktionaalisella formalismilla tarkoitetaan laskumenetelmää, jossa elektronisysteemin kokonaisenergia lausutaan elektronitiheyden funktionaalina. Varioimalla elektronitiheyttä etsitään energian minimi, joka on approksimaatio systeemin perustilalle. Näin saadaan elektronitiheys tarvitsematta laskea yksihiukkastiloja kuten Hartree- ja Hartree-Fock-approksimaatioissa. Formalismin yleisen periaatteen ovat ensimmäisenä esittäneet Hohenberg ja Kohn /3/. Kirjallisuudessa sisällytetään tiheysfunktionaaliseen formalismiin kuuluvaksi myös menetelmä, jossa systeemin liike-energia lasketaan yksihiukkastiloista ja vaihto- ja korrelaatioenergiat lausutaan tiheyden funktionaalina /4/. Tätä menetelmää tarkastellaan Hartree-Fock-approksimaation yhteydessä luvussa 3.

Olkoon N :n elektronin joukko perustilassaan $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ staattisessa ulkoisessa potentiaalissa $v(\vec{r})$. Hamiltonin operaattori H voidaan kirjoittaa muotoon $H = T + U + V$, missä T , U ja V vastaavat elektronien liike-energiaa, elektronien keskinäistä sähköstaattista potentiaalia ja ulkoista potentiaalia:

$$T = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (2.1)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1 (i \neq j)}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

$$V = - \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (2.3)$$

Merkitään systeemin perustilan energiaa E_N :llä ja elektronitiheyttä perustilassa $n(\vec{r})$:llä. Elektronien kokonaismäärä on

$$N = \int d\vec{r} n(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Seuraavassa oletetaan, että monihiukkasaaltofunktio Ψ on yksikäsitteinen funktionaali elektronitiheydestä. Tätä yksikäsitteisyyttä ei voida todistaa yleisesti (viitteissä /3/ ja /5/ on yksikäsitteisyys osoitettu olettamalla, että perustila on degeneroitumaton). Määritellään energiefunktionaali

$$\begin{aligned} E_v(n) &= \langle \Psi | V + U + T | \Psi \rangle = \langle \Psi | V | \Psi \rangle + \langle \Psi | U + T | \Psi \rangle \\ &= - \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) + F(n). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Funktionaali $F(n)$ on elektronisysteemin sisäinen kokonaisenergia. $E_v(n)$ on yksikäsitteinen funktionaali elektronitiheydestä, sillä $F(n)$ on sellainen (jos Ψ on). Perustilan energia on funktionaalin $E_v(n)$ minimiarvo, sillä

$$\begin{aligned} E_N &\equiv \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ &= - \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r}) + F(n') = E_v(n'). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Perustilan energia ja sitä vastaava elektronitiheys voidaan siis laskea vaatimalla, että E_v :n variaatio häviää:

$$\delta E_v(n) = 0. \quad (2.7)$$

Lisäehtona on hiukkasten kokonaismäärän säilyminen, yhtälö (2.4). Käyttämällä Lagrangen kertojaa voidaan kirjoittaa variaatioyhtälö

$$\delta \left\{ E_v(n) - \mu \int d\bar{r} n(\bar{r}) \right\} = 0, \quad (2.8)$$

jota voidaan pitää tiheysfunktionaalisen formalismin perusyhtälönä. Lagrangen kertoja μ osoittautuu kemialliseksi potentiaaliksi, sillä yhtälöstä (2.8) seuraa

$$\frac{\delta E_v(n)}{\delta n(\bar{r})} = \mu. \quad (2.9)$$

Jos $E_v(n)$ on funktio vain n :stä ja n :n gradientista, voidaan yhtälö (2.9) esittää myös Eulerin yhtälön muodossa

$$\frac{\partial E_v(n)}{\partial n(\bar{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_v(n)}{\partial [\nabla n(\bar{r})]} = \mu. \quad (2.10)$$

Tiheysfunktionaalisen formalismin vaikeus sisältyy funktionaalin $F(n)$ laskemiseen. $F(n)$:stä on tapana erottaa elektronien välinen sähköstaattinen potentiaali

$$F(n) = \frac{1}{2} \iint d\bar{r} d\bar{r}' \frac{n(\bar{r})n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} + G(n). \quad (2.11)$$

Funktionaali $G(n)$ on elektronisysteemin liike-, vaihto- ja korrelaatioenergioiden summa. Kun merkitään V_e :llä elektronien aiheuttamaa sähköstaattista potentiaalia, voidaan varioitava kokonaisenergia kirjoittaa muotoon

$$E_0(n) = - \int d\vec{r} v(\vec{r})n(\vec{r}) - \frac{1}{2} \int d\vec{r} V_e(\vec{r})n(\vec{r}) + G(n), \quad (2.12)$$

missä

$$G(n) = \int d\vec{r} g[n(\vec{r})]. \quad (2.13)$$

Osoittautuu, että $G(n)$:lle voidaan löytää yksinkertaisia approksimaatioita vain tapauksissa, joissa elektronitiheys vaihtelee hyvin hitaasti tai tiheysmuutokset ovat hyvin pieniä.

Variaatiotehtävä voidaan ratkaista kahdella tavalla:

1) ratkaistaan variaatioyhtälö (2.9), jolloin saadaan oikea perustilan energia E_N ja tiheys n , tai 2) ratkaisu voidaan etsiä parametrisoidusta funktiojoukosta $n(\vec{r}, \alpha, \beta, \dots)$, jolloin parametreja α, β, \dots varioimalla saadaan ylälikiarvo energialle E_N .

2.2. Thomas-Fermi-approksimaatio

Yksinkertaisimman esimerkin tiheysfunktionaalisesta formalismista tarjoaa Thomas-Fermi-approksimaatio (TF-appr.). Siinä systeemin kokonaisenergia on klassisen sähköstaattisen

energian ja elektronien liike-energian summa. Homogeenisessa elektronikaasussa elektronien keskimääräinen liike-energia on

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} E_F. \quad (2.14)$$

Fermienergia E_F voidaan lausua fermi-impulssin ja elektronitiheyden avulla seuraavasti:

$$E_F = \frac{k_F^2}{2} = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{2}. \quad (2.15)$$

Jos elektronikaasun tiheys vaihtelee paikallisesti hyvin hitaasti, voidaan ajatella, että elektronien keskimääräinen energia eri paikoissa määräytyy lokaalisesta fermienergiasta $E_F(n)$. Energiafunktionaali $G(n)$ lausekkeessa (2.12) lausutaan TF-approksimaatiossa fermienergian avulla

$$G(n) = \int d\bar{r} \bar{\epsilon}[n(\bar{r})] n(\bar{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\bar{r} n(\bar{r})^{5/3}. \quad (2.16)$$

Kun tämä sijoitetaan yhtälöön (2.12) ja ratkaistaan yhtälö (2.10) saadaan

$$-v(\bar{r}) - \bar{V}_e(\bar{r}) + \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\bar{r})^{2/3} = \mu. \quad (2.17)$$

Olkoon ulkoinen potentiaali $v(\bar{r})$ positiivisen varauksen $n_+(\bar{r})$ aiheuttama sähköstaattinen potentiaali. Merkitään koko systeemin sähköstaattista potentiaalia Φ :llä,

$$\phi = v(\bar{r}) + V_e(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \frac{n_+(\bar{r}') - n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|}, \quad (2.18)$$

jolloin ϕ toteuttaa Poissonin yhtälön

$$\nabla^2 \phi = -4\pi [n_+(\bar{r}) - n(\bar{r})]. \quad (2.19)$$

Ratkaistaan yhtälöstä (2.17) tiheys n ja sijoitetaan Poissonin yhtälöön (2.19). Näin saadaan Thomas-Fermi-yhtälö, joka on epälineaarinen ϕ :n differentiaaliyhtälö

$$\nabla^2 \phi = \sqrt{2} \left(\frac{8}{3\pi} \right) [\mu + \phi(\bar{r})]^{3/2} - 4\pi n_+(\bar{r}). \quad (2.20)$$

TF-approksimaatio on helppo ymmärtää seuraavasti. Energeettisimmän elektronin energia jokaisessa pisteessä on sähköstaattisen energian ja ko. pisteessä olevaa elektroni-
tiheyttä vastaavan fermienergian summa. Tasapainotilassa täytyy energeettisimmän elektronin energian (kemiallinen potentiaali) olla kaikkialla sama.

2.3. Parannuksia Thomas-Fermi-approksimaatioon

TF-approksimaatiossa homogeenisen elektronikaasun energiaksi otettiin $\frac{3}{5} E_F$. Todellisuudessa homogeenisen elektronikaasun energia hiukkasta kohti on /6/

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \epsilon + \epsilon_x + \epsilon_c \\ &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} - \frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} + \epsilon_c. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Ensimmäinen termi on keskimääräinen liike-energia $\frac{3}{5}E_F$, toinen on vaihtoenergia ja kolmas korrelaatioenergia. Korrelaatioenergia ϵ_c voidaan laskea tarkasti vain ääritapauksissa, kun elektronitiheys on hyvin suuri tai hyvin pieni. Tämän työn kannalta kiinnostavia tiheyksiä ovat metallien johtavuuselektronien tiheydet ($1.8 < r_s < 5.6$). Näillä tiheyksillä eniten käytetty korrelaatioenergian approksimaatio on Wignerin interpolaatiokaava /5/

$$\epsilon_c = \frac{-0.44}{r_s(n) + 7.8}, \quad (2.22)$$

missä elektronitiheyttä kuvaa laaduton parametri r_s :

$$n = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \frac{1}{a_0^3}, \quad (2.23)$$

Energian lausekkeesta (2.21) nähdään, että TF-approksimaatio on perusteltu vain, kun elektronitiheys on niin suuri, että vaihto- ja korrelaatioenergiat ovat merkityksellisiä liike-energian rinnalla. TF-approksimaatiota voidaan yrittää parantaa ottamalla $G(n)$:n lausekkeeseen mukaan myös vaihto- ja korrelaatioenergiat lokaalisella approksimaatiolla. Kun otetaan mukaan vaihtoenergia, saadaan Thomas-Fermi-Dirac-

yhtälö (TFD-yhtälö)

$$\nabla^2 \Phi = \sqrt{\gamma} \left(\frac{g}{3\pi} \right) \left[a + (\Phi + \mu + a^2)^{1/2} \right]^3 - 4\pi n_+, \quad (2.24)$$

missä $a = \sqrt{\gamma}/2\pi$.

TFD-teorian heikkous on siinä, että se ei pysty kuvaamaan tapausta, jossa elektronitiheys menee nolnaan. Kun tiheys pienenee riittävästi, tulee neliöjuuresta yhtälössä (2.24) imaginaarinen, ja on vaadittava, että elektronitiheys on tällöin nolla. Elektronitiheydestä tulee siis epäjatkuva. Näin käy esimerkiksi atomin elektronitiheyttä laskettaessa.

Korrelaatioenergia voidaan ottaa mukaan esimerkiksi approksimaatiolla (2.22). Φ :n ja n :n välinen riippuvuus tulee tällöin vielä monimutkaisemmaksi kuin TFD-approksimaatiossa. Myös tässä tapauksessa menee elektronitiheys nolnaan epäjatkuvasti.

TF- ja TFD-approksimaatioiden käytöstä ovat March /7/ ja Gombás /8/ kirjoittaneet laajat kokooma-artikkelit. TF- ja TFD-yhtälöt on epälineaarisuudestaan huolimatta useimmissa tapauksissa helppo ratkaista numeerisesti. Niitä on käytetty runsaasti atomien, molekyylien ja kiinteiden aineiden elektronitiheyksien laskemiseen. Yksinkertaisuudestaan huolimatta approksimaatiot antavat varsin tarkasti atomien keskimääräisen tiheyden. TF- ja TFD-teoriat eivät luonnollisesti pysty kuvaamaan kvanttimekaanisia ilmiöitä, kuten atomien elektroniverhon kuorirakennetta ja Friedelin oskillaatioita elektronikaasussa.

2.4. Gradienttikehitelmät

Gradienttikehitelmiksi kutsutaan approksimaatioita, joissa funktionaali $G(n)$ kehitetään elektronitiheyden gradienttien sarjaksi. Jos liike-energia ratkaistaan yksihiukkastiloista, kehitetään vain vaihto- ja korrelaatioenergiat gradienttien sarjaksi; näitä kehitelmiä käsitellään lyhyesti luvussa 3. Seuraavassa tarkastellaan lyhyesti Hohenbergin ja Kohnin [3] tapaa johtaa gradienttikehitelmä.

Tapauksessa, jossa tiheysvaihtelut ovat pieniä keskimääräiseen tiheyteen n_0 verrattuna,

$$n(\vec{r}) = n_0 + \tilde{n}(\vec{r}), \quad (2.25)$$

$$\frac{|\tilde{n}(\vec{r})|}{n_0} \ll 1 \quad \text{jä} \quad \int d\vec{r} \tilde{n}(\vec{r}) = 0,$$

voidaan funktionaali $G(n)$ kehittää sarjaksi

$$G(n) = G(n_0) + \iint d\vec{r} d\vec{r}' K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \tilde{n}(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}') + O(\tilde{n}^3). \quad (2.26)$$

Lineaarinen termi häviää kehitelmästä, koska $\tilde{n}(\vec{r})$:n integraali on nolla. Ensimmäinen korjaustermi on siis toista astetta $\tilde{n}(\vec{r})$:n suhteen. Lineaarista vasteteoriaa käyttäen voidaan kernelin K Fourier-muunnos lausua dielektrisyysfunktion $\epsilon(q)$ avulla

$$K(q) = \frac{2\pi}{q^2} \cdot \frac{1}{\epsilon(q) - 1}. \quad (2.27)$$

$K(q)$ voidaan pienillä q :n arvoilla kehittää potenssisarjaksi

$$K(q) = a(n_0) + b(n_0) q^2 + \dots \quad (2.28)$$

Kun tämä sijoitetaan yhtälöön (2.26) saadaan gradientti-kehitemmä

$$G(n) = G(n_0) + a(n_0) \int d\vec{r} [\tilde{n}(\vec{r})]^2 + b(n_0) \int d\vec{r} |\nabla \hat{n}(\vec{r})|^2 + \dots, \quad (2.29)$$

joka siis pätee, jos poikkeama vakiotiheydestä on pieni. Sen sijaan $\tilde{n}(\vec{r})$:n muutosnopeudella ei ole mitään rajoituksia.

Tämän työn kannalta mielenkiintoisempi tapaus on sellainen, jossa $n(\vec{r})$ vaihtelee hitaasti, mutta vaihtelut voivat olla suuriakin. Tässä tapauksessa Hohenberg ja Kohn kehittävät G :n sarjaksi

$$G(n) = \int d\vec{r} \left\{ g_0[n(\vec{r})] + g_2[n(\vec{r})] |\nabla n(\vec{r})|^2 + \dots \right\}, \quad (2.30)$$

jonka suppenemista ei ole pystytty yleisesti todistamaan. Ensimmäinen termi $g_0(n)$ on

$$g_0(n) = [\mu(n) + \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n)] n \quad (2.31)$$

Jos sarja katkaistaan tämän termin jälkeen, saadaan siis TF-approksimaatio parannuksineen. $g_2(n)$ osoittautuu samaksi

kuin $b(n)$ kehitelmässä (2.29). Jos kaavassa (2.27) käytetään satunnaisvaiheapproksimaation (RPA) mukaista dielektrisyysfunktia, saadaan sarjan (2.30) toiseksi termiksi

$$g_2(n) |\nabla n|^2 = \frac{1}{72n} |\nabla n|^2. \quad (2.32)$$

Ensimmäisenä tätä muotoa olevaa gradienttikorjausta on ehdottanut Weizsäcker /9/. Alkuperäisessä Weizsäckerin korjauksessa on kertoimen $1/72$ paikalla kerroin $1/8$. Tässä työssä kutsutaan yhtälön (2.32) mukaista korjausta hieman harhaanjohtavasti Weizsäcker-korjaukseksi.

RPA-teoria ei ota huomioon vaihto- eikä korrelaatioefektejä, joten ylläoleva gradienttikorjaus on korjaus liike-energiaan. Viitteessä /3/ on laskettu gradienttikorjaus myös käyttäen Hubbartin dielektrisyysfunktia, joka ottaa huomioon myös vaihtoeefektejä. $g_2(n)$:ksi tulee tällöin

$$g_2(n) = \frac{1}{72n} - \frac{1}{3\pi(3\pi^2)^{1/3} n^{4/3}} \\ \cong 0.0139 \frac{1}{n} - 0.0343 \frac{1}{n^{4/3}}. \quad (2.33)$$

Kaava (2.33) antaa metallien johtavuuselektronien tiheyksillä negatiivisen g_2 :n, joten voidaan todeta, että gradienttikorjaukset riippuvat ratkaisevasti dielektrisyysfunktion valinnasta (vertaa myös kohta 3.4).

Kirzhnits /10/ on johtanut gradienttikorjauksen TF-yhtälöön laudemällä fermionisysteemin tiheysoperaattorista

$$\hat{\rho} = \left\{ 1 + \exp \left[\left(\frac{1}{2} \hat{p}^2 + \hat{V} - \mu \right) / kT \right] \right\}^{-1}. \quad (2.34)$$

Kirzhnitsin menetelmässä kehitetään $\hat{\rho}$ \hat{H} :n potenssisarjaksi ja kommutoidaan termit siten, että \hat{p} -operaattorit ovat aina \hat{V} -operaattoreiden oikealla puolella /10,11/. Tämän jälkeen korvataan operaattorit klassisilla suureilla ja lasketaan elektronitiheys lämpötilassa $T = 0$,

$$n(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{p} \, \rho(\vec{r}, \vec{p}). \quad (2.35)$$

Ensimmäiseksi gradienttikorjaukseksi saadaan sama kuin Hohenbergin ja Kohnin kehitelmästä, kaava (2.32).

Jones ja Young /12,13/ ovat tarkastelleet tapausta, jossa tiheys n vaihtelee hyvin nopeasti. Kun $q > 2k_F$, he kehittävät $K(q):n$ (2.27) $1/q:n$ potenssisarjaksi. Ensimmäiseksi korjaustermiksi saadaan tässä tapauksessa $\frac{1}{8n} |\nabla n|^2$. Korjaus on sama kuin Weizsäckerin ehdottama /9/ ja se siis pätee häiriölle, jonka aallonpituus on lyhyt.

Hohenbergin ja Kohnin laskumenetelmästä seuraa, että gradienttikehitelmä suppenee vain, jos seuraavat kaksi ehtoa ovat voimassa:

$$\left| \frac{\nabla n}{n} \right| \ll k_F(n), \quad (2.36)$$

$$\left| \frac{\nabla_i \nabla_j n}{\nabla n} \right| \ll k_F(n). \quad (2.37)$$

Ehdot eivät voi olla voimassa, jos elektronitiheys lähenee nollaa. Gradienttitermeistä johtuen elektronitiheys ei kuitenkaan voi olla epäjatkuva, kuten TFD-teoriassa.

Tässä työssä tehdyissä laskuissa käytetään vain lausekkeen (2.32) mukaista gradienttikorjausta. Sijoittamalla tämä $G(n)$:n lausekkeeseen (2.30) ja ratkaisemalla Eulerin yhtälö (2.10) saadaan elektronitiheydelle epälineaarinen integro-differentiaaliyhtälö (kun korrelaatiotermi ϵ_c jätetään pois)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (3\pi^2)^{3/2} n^{3/2} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} n^{1/2} + \frac{1}{72} \frac{(\nabla n)^2}{n^2} - \frac{1}{36} \frac{\nabla^2 n}{n} \\ - \int d\bar{r}' \frac{n_+(\bar{r}') - n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} = \mu. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Yhtälöä (2.38) kutsutaan tässä työssä Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker-yhtälöksi (TFDW-yhtälö).

2.5. Friedelin oskillaatiot

Jos homogeeniseen elektronikaasuun vaikuttaa paikallinen häiriö, varjostavat elektronit tämän häiriövarauksen. Varjostusvarauksen asymptoottinen käyttäytyminen kaukana häiriöstä on /6/

$$n_0 - n(\bar{r}) = \Delta n(\bar{r}) = \frac{z}{\pi} \cdot \frac{0.66 r_s}{(4 + 0.33 r_s)} \cdot \frac{\cos(2k_F r + \eta)}{r^3}. \quad (2.39)$$

Varaustiheys siis oskilloi kaukana häiriöstä. Nämä Friedelin oskillaatiot on todettu myös kokeellisesti ydinmagneettisilla resonanssimittauksilla /6/. Kerneli $K(r)$ lausekkeessa (2.26) käyttäytyy asymptoottisesti samaan tapaan kuin $\Delta n / 3$, joten periaatteessa tiheysfunktionaalista formalismista voitaisiin saada elektronitiheyden oikea asymptoottinen käyttäytyminen. Kuitenkaan gradienttikehitelmät (2.29) ja (2.30) eivät johda oikeisiin Friedelin oskillaatioihin /3,11/.

Hartree- ja Hartree-Fock-teorioista sen sijaan saadaan $\Delta n(\bar{r})$:lle oikea asymptoottinen käyttäytyminen. Hartree- ja Hartree-Fock-approksimaatioilla lasketut atomien elektronitilat näkyvät elektronitiheydessä oskillaatioina. Näitäkään oskillaatioita (jotka Hohenberg ja Kohn samaistavat Friedelin oskillaatioihin) ei saada gradienttikehitelmistä.

3. HARTREE-FOCK-APPROKSIMAATIO

3.1. Hartree-Fock-yhtälöt

Hartree-Fock-approksimaatiossa (HF-appr.) kuvataan monen hiukkasen systeemiä yksihiukkasaaltofunktioiden avulla. Jokainen hiukkanen liikkuu potentiaalissa, joka aiheutuu sen ja muiden hiukkasten keskimääräisestä vuorovaikutuksesta. Koko systeemin aaltofunktio on oikeat antisymmetriaominaisuudet omaava yksihiukkasaaltofunktioiden tulofunktio, Slaterin determinantti. Yksihiukkastilat ratkaistaan Hartree-Fock-yhtälöistä, jotka voidaan kirjoittaa seuraavaan muotoon /14/

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_k(\vec{r}\sigma) - v(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}\sigma) + \sum_{t=1}^N \sum_{\sigma'} \int d\vec{r}' \frac{\varphi_t^*(\vec{r}'\sigma') \varphi_t(\vec{r}\sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k(\vec{r}\sigma) - \sum_{t=1}^N \sum_{\sigma} \int d\vec{r}' \frac{\varphi_t^*(\vec{r}'\sigma') \varphi_t(\vec{r}\sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k(\vec{r}'\sigma') = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}\sigma). \quad (3.1)$$

$\varphi_k(\vec{r}\sigma)$ on elektronin k aaltofunktio pisteessä \vec{r} ja spinin arvolla σ ; $v(\vec{r})$ on ulkoinen potentiaali. Hiukkastiheys on

$$n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \sum_{\sigma} \varphi_k^*(\vec{r}\sigma) \varphi_k(\vec{r}\sigma). \quad (3.2)$$

Yhtälön (3.1) kolmas termi voidaan kirjoittaa muotoon

$$-V_e \varphi_k(\vec{r}\sigma) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_k(\vec{r}\sigma), \quad (3.3)$$

missä V_e on siis elektronien aiheuttama sähköstaattinen potentiaali. Yhtälön (3.1) neljäs termi on vaihtotermi. Jos se jätetään pois, on tuloksena Hartree-yhtälöt. Vaihtotermin vuoksi tulee HF-yhtälöiden ratkaiseminen tavattoman työlääksi, kun hiukkasten lukumäärä N on suuri.

3.2. Slaterin vaihtopotentiaali

HF-yhtälöiden ratkaisemista on pyritty helpottamaan korvaamalla vaihtotermi lokaalisella approksimaatiolla. Tar kastellaan aluksi vanhinta Slaterin approksimaatiota /15/. Kirjoitetaan HF-yhtälön neljäs termi muotoon $V_x(\bar{r})\psi_k(\bar{r})$, jolloin yhtälöstä tulee tavallisen Schrödingerin yhtälön muotoinen. Potentiaali $V_x(\bar{r})$ on

$$V_x(\bar{r}) = \frac{-\sum_{j=1}^N \int d\bar{r}' \frac{\psi_k^*(\bar{r})\psi_j^*(\bar{r}')\psi_j(\bar{r})\psi_k(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|}}{\psi_k^*(\bar{r})\psi_k(\bar{r})}, \quad (3.4)$$

missä koordinaatti \bar{r} sisältää nyt myös spinin. Kun kaavassa (3.4) aaltofunktioita approksimoidaan tasoaalloilla, voidaan integrointi suorittaa ja saadaan

$$V_x(\bar{r}) = -\frac{k_F(\bar{r})}{\pi} \left\{ 1 + \frac{k_F(\bar{r})^2 - k^2}{2k k_F(\bar{r})} \ln \left| \frac{k + k_F(\bar{r})}{k - k_F(\bar{r})} \right| \right\}. \quad (3.5)$$

Lopuksi lasketaan keskiarvo k-tilojen yli. Tulokseksi saadaan Slaterin vaihtopotentiaali

$$V_x(\bar{r}) = -\frac{3}{2\pi} k_F(\bar{r}) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\bar{r})^{1/3}. \quad (3.6)$$

$V_x(r)$ on siis kaikille tiloille ψ_k sama potentiaali. HF-yhtälöistä tulee Hartree-yhtälöiden tyyppiset yhtälöt, jotka on tapana kirjoittaa muotoon

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_k(\bar{r}\sigma) + V_{\text{eff}}(\bar{r}) \psi_k(\bar{r}\sigma) = \varepsilon_k \psi_k(\bar{r}\sigma), \quad (3.7)$$

missä

$$V_{\text{eff}}(\bar{r}) = -v(\bar{r}) - V_c(\bar{r}) + V_x(\bar{r}) = -\bar{\phi}(\bar{r}) + V_x(\bar{r}). \quad (3.8)$$

Vaihtopotentiaalina voidaan käyttää myös lauseketta (3.5), mutta tällöin potentiaali riippuu impulssin k kautta energian ominaisarvosta ε_k ja se täytyy laskea itsekonsistentisti yhtälöistä (3.5) ja (3.7). Menetelmä on kuitenkin huomattavasti helpompi kuin suora HF-yhtälöiden ratkaiseminen. Atomien elektronirakennelaskuissa on Wood /16/ käyttänyt tätä menetelmää. Elektronikaasussa (esim. metallien johtavuuselektronit) energiaspektri on jatkuva, joten yhtälöt (3.7) eivät ole ominaisarvoyhtälöitä ja vaihtopotentiaalin (3.5) käyttö ei olennaisesti vaikeuta laskuja.

3.3. Kohnin ja Sham vaihtopotentialiaali

Kohn ja Sham /4/ ovat laskeneet vaihtopotentialialille lokaalisen approksimaation käyttäen tiheysfunktionaalista formalismia. Erotetaan funktionaalista $G(n)$ (2.11) vuorovaikutuksettoman elektronikaasun liike-energia $T(n)$

$$G(n) \equiv T(n) + E_{xc}(n) \equiv T(n) + E_x(n) + E_c(n). \quad (3.9)$$

Variaatioyhtälö (2.9) voidaan yhtälöiden (2.12), (2.18) ja (3.9) avulla kirjoittaa muotoon

$$-\Phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta T(n)}{\delta n(\vec{r})} = \mu. \quad (3.10)$$

Kun yhtälössä (3.7) valitaan efektiiviseksi potentialiksi

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = -\Phi(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.11)$$

toteuttaa yhtälöiden ratkaisuna saatava elektronitiheys (3.2) myös variaatioyhtälön (3.10).

Jos elektronitiheys $n(\vec{r})$ on hitaasti vaihteleva, saadaan $E_{xc}(n)$ kaavasta (2.21), ja vaihtopotentialiksi tulee

$$V_x(\vec{r}) = \frac{\delta E_x(n)}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta [n\epsilon_x(n)]}{\delta n} = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3}. \quad (3.12)$$

Verrattaessa tätä Slaterin vaihtopotentialiin (3.6) nähdään,

että potentiaalit eroavat toisistaan kertoimella $3/2$. Potentiaali (3.12) saadaan kaavasta (3.5) $k:n$ arvolla $k = k_F(\bar{r})$. Fysikaalisesti tämä merkitsee sitä, että elektronikaasun tiheysvaihtelut johtuvat fermipinnan läheisyydessä olevien elektronien uudelleenjärjestäytymisestä /4/.

Vaihtopotentiaalin eri approksimaatioita voidaan vertailla atomilaskuilla, joita on laskettu myös alkuperäisellä HF-approksimaatiolla. Kohnin ja Shamin vaihtopotentiaalista saatavat atomien kokonaisenergiat ovat lähempänä HF-tuloksia, joten sitä voidaan pitää parempana kuin Slaterin approksimaatiota /17/. Efektiivisen potentiaalin lausekkeesta (3.11) nähdään, että Kohnin ja Shamin formalismissa on helppo ottaa huomioon myös korrelaatioefektit (esim. Wignerin interpolaatiokaavalla), jotka eivät sisälly HF-teoriaan.

3.4. Vaihtopotentiaalin gradienttikehitelmät

Vaihto- ja korrelaatiopotentiaalille voidaan kehittää myös kohdan 2.4 mukainen gradienttikehitelmä. $G(n):n$ sijasta kehitetään nyt vain $E_{xc}(n)$ sarjaksi

$$E_{xc}(n) = \int d\bar{r} \left\{ \epsilon_{xc}^{(0)}[n(\bar{r})]n(\bar{r}) + \epsilon_{xc}^{(2)}[n(\bar{r})]|\nabla n(\bar{r})|^2 + \dots \right\} \quad (3.13)$$

ja pyritään ratkaisemaan funktiot $\epsilon_{xc}^{(i)}(n)$. Eräs approksimaatio $\epsilon_{xc}^{(2)}(n):lle$ on annettu kaavassa (2.33). Geldart et al /18/ ovat laskeneet eri dielektrisyysfunktioista saatavia gradienttikehitelmän toisen ja neljännen kertaluvun termejä. $\epsilon_{xc}^{(2)}(n):n$

riippuvuus n :stä on aina muotoa $\gamma n^{-4/3}$. Eri dielektrisyysfunktioista saatavat kertoimet γ on esitetty taulukossa 3.1 /18/. Havaitaan, että eri dielektrisyysfunktioiden mukaiset kertoimet poikkeavat huomattavasti toisistaan. Herman et al /17/ ovat atomilaskuissaan valinneet kertoimen siten, että se minimoi kokonaisenergian. He ovat saaneet lähes atomista riippumatta arvon $\gamma = -0.007$. Kohn ja Sham /4/ ovat osoittaneet, että ensimmäinen korjaus approksimaatioon (3.12) on kertaluokkaa $|\nabla n|^4$. Geldart et al /18/ ovat lisäksi osoittaneet, että suurten tiheysvaihtelujen tapauksessa approksimaatio (3.12) on parempi kuin liian läheltä katkaistu gradienttikehitelmä. Näyttää siis siltä, että lokaalisen approksimaation (3.12) käyttö on paremmin perusteltu kuin minkään yksinkertaisen gradienttikehitelmän käyttö.

Taulukko 3.1. Eri dielektrisyysfunktioista saatava vaihtoenergian ensimmäisen gradienttikorjauksen kerroin γ /18/.

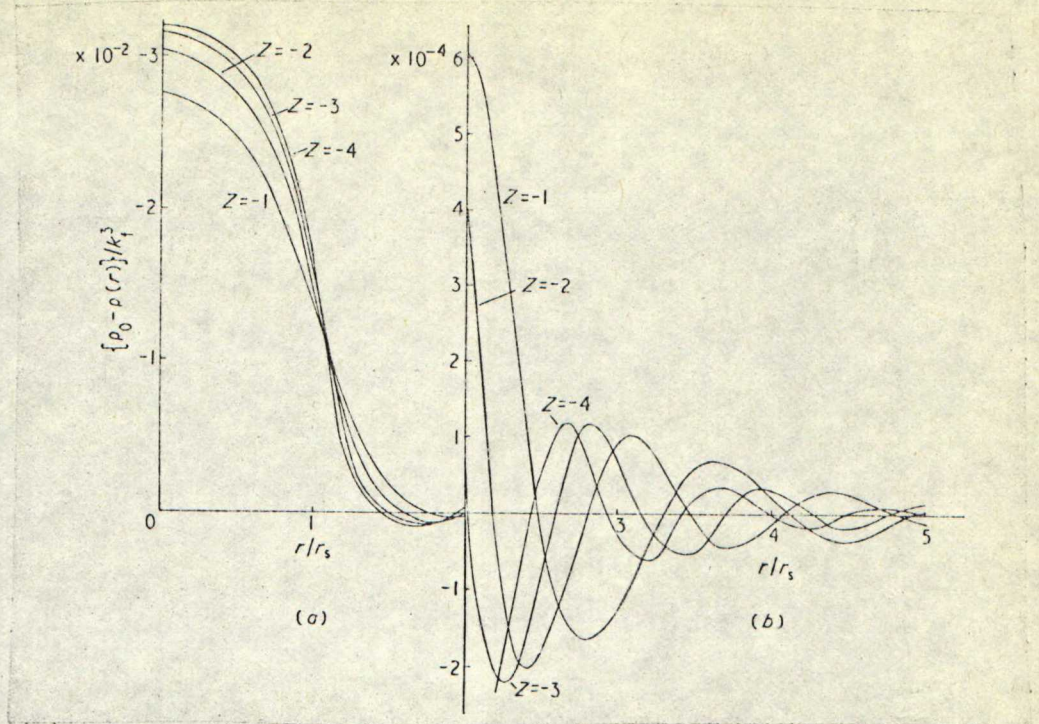
Dielektrisyys- funktio	tiheysparametri r_s		
	1	3	5
Hubbart	-0.0181	-0.0200	-0.0218
Singwi et al	-0.00986	-0.00565	-0.00393
Geldart and Taylor	-0.00164	-0.00248	-0.00035

4. ELEKTRONITIHEYD METALLIN VAKANSSISSA

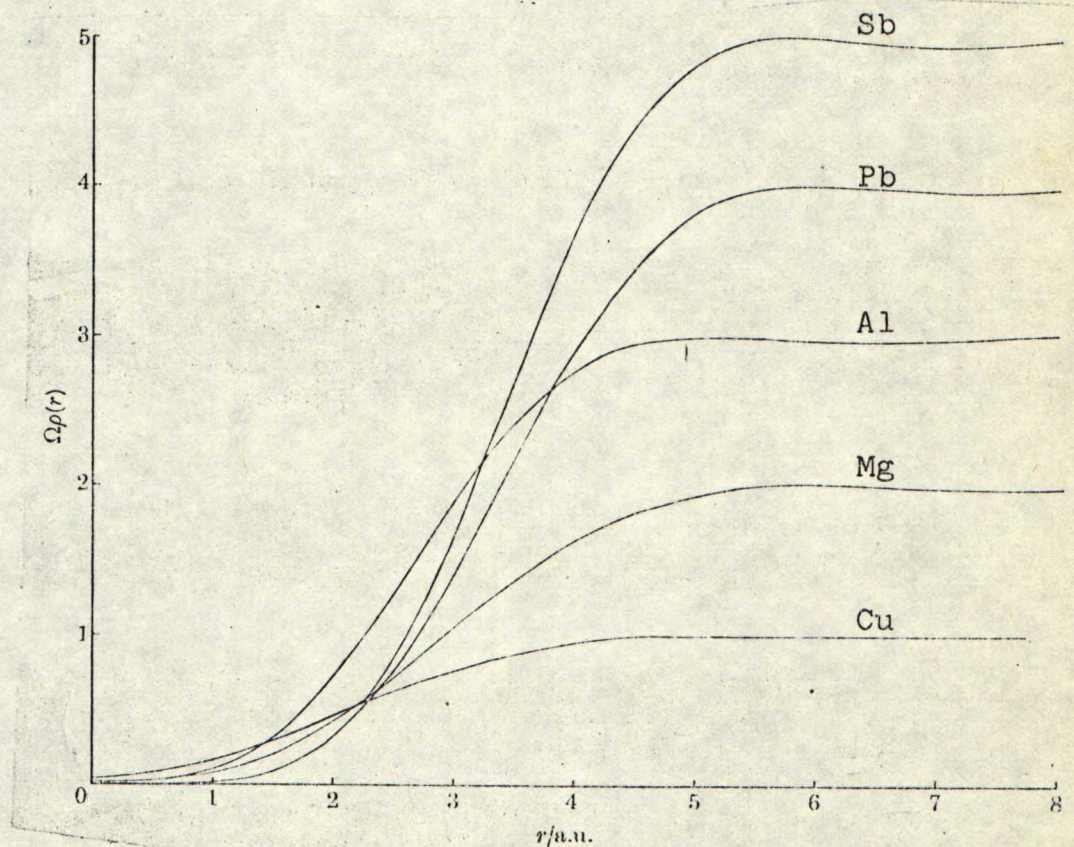
4.1. Yleistä

Metallin vakanssia voidaan lähestyä teoreettisesti kahdella eri tavalla. Ionien välistä vuorovaikutusta voidaan kuvata potentiaalilla, esimerkiksi Morsen potentiaalilla, ja laskea tästä ionien järjestäytyminen vakanssin ympäristössä. Tällä menetelmällä on laskettu vakanssin muodostumisenergioita ja vakanssien välistä vuorovaikutusta sekä vakanssien liikkeitä kiteessä. Toinen lähestymistapa on tutkia elektronikaasun muutoksia vakanssissa. Pelkästä elektronikaasun uudelleenjärjestäytymisestä voidaan myös arvioida vakanssin muodostumisenergiaa ja vakanssi-vakanssi-vuorovaikutusta. Molemmat menetelmät ovat karkeita approksimaatioita. Onkin todettava, että vaikka ehjän metallikiteen ominaisuudet pystytään kuvaamaan teoreettisesti hyvin, joudutaan hilavirheiden ja metallin pintojen tarkastelussa turvautumaan hyvin yksinkertaisiin malleihin.

Elektronitiheyttä vakanssissa on Arposen et al /1/ tekemien Thomas-Fermi-laskujen lisäksi laskettu vain sironta-teoreettisesti. Yksinkertaisin sirontapotentiaali on laatikkopotentiaali, jonka säde on Wigner-Seitz-säde. Potentiaalin korkeus määräytyy varaustasapainon säilymisestä. Laatikko-potentiaalia vastaava elektronitiheys on esitetty kuvassa 4.1 /19/. Elektronitiheys vakanssin keskellä vaihtelee $Z:n$ arvosta riippuen 5 %:sta 18 %:iin.



Kuva 4.1. Laatikkopotentiaalin mukainen elektronitiheys metallin vakanssissa /19/. Potentiaalin säde on Wigner-Seitz-säde, ja korkeus määräytyy varaustasapainon säilymisestä.



Kuva 4.2. Elektronitiheys eri metallien vakansseissa /20/. Vakanssia on kuvattu negatiivisella varjostetulla ionipotentiaalilla. Ω on yksikkökopin tilavuus.

Stott et al /20/ ovat käyttäneet sirontapotentiaalina varjostettua ionipotentiaalia negatiivisena. Singulaarista potentiaalista johtuen on elektronitiheys keskellä vakanssia lähes nolla, kuva 4.2.

Vakanssien elektronitiheyslaskuissa ei yleensä oteta huomioon ionien relaksaatiota. Vakanssin muodostuessa sen ympäristössä olevat ionit siirtyvät hieman kohti vakanssin keskustaa (mikä juuri on toisen teoreettisen tarkastelun perusta). Ionien siirtymän on kuitenkin yleensä oletettu olevan hyvin vähäistä. Singhal /21/ on laskenut, että alumiinissa vakanssia lähinnä olevat ionit siirtyvät matkan, joka on noin 2.5 % hilavälistä. Alumiinissa on fcc-hila, joten jokaisella atomilla on 12 lähintä naapuria. bcc-hilassa, jossa lähimpien naapurien lukumäärä on pienempi, 8, on relaksaatio todennäköisesti voimakkaampaa.

4.2. Tasaisen taustavarauksen malli

Tarkasteltaessa metallin johtavuuselektroneja käytetään usein mallia, jossa ionien varaus muodostaa tasaisen taustavarauksen ("jelliumin"). Johtavuuselektronit muodostavat homogeenisen elektronikaasun, ja yksihiukkastilat ovat tasoaaltoja. Malli soveltuu hyvin ns. yksinkertaisille metalleille, joissa johtavuusvyö koostuu s- ja p-tiloista /5/. Yksinkertaisia metalleja ovat esimerkiksi Al, Mg, Be ja alkalimetallit.

Tasaisen taustavarauksen mallissa metallin energia tilavuusyksikköä kohti on vapaan elektronikaasun liike-, vaihto- ja korrelaatioenergioiden summa. Koska kokonaisvaraus on kaikkialla nolla, ei metallissa ole sähköstaattista energiaa. Tästä johtuu, että metallin kokonaisenergia saavuttaa minimin, kun elektronitiheys on $n_0 = 0.0022 \text{ 1/a}_0^3$, eli $r_s = 4.8 / 6$. Jos taustavaraukseen ei sisälly muita sisäisiä vuorovaikutuksia kuin sähköstaattinen vuorovaikutus, saa metallin tiheys aina tämän arvon. Taustavaraukseen täytyy siis ajatella sisältyvän myös muita vuorovaikutuksia, jotka pitävät sen tiheyden haluttuna. Tämä vaikeuttaa energiasuureiden laskemista.

Tasaisen taustavarauksen mallia on viime aikoina käytetty runsaasti metallin pinnan tutkimiseen. Metallin pinta muodostuu yksinkertaisesti siten, että positiivinen taustavaraus menee askelmaisesti nolnaan. Elektronitiheys metallin pinnalla on laskettu tässä mallissa käyttäen TF- /22/, TFDW- /23/ ja HF- /24/ menetelmiä. Tasaisen taustavarauksen mallissa lasketut pintaenergiat eivät ole vastanneet hyvin kokeellisia tuloksia /23,24,25/.

Tässä työssä lasketaan elektronitiheys metallin vakanssissa. Vakanssin muodostaa positiivisessa taustavarauksessa oleva pallonmuotoinen aukko, jonka tilavuus on yhden atomin viemä tilavuus. Taustavaraus vakanssin ympäristössä on

$$n_+(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , r < R_{ws} \\ n_0 & , r > R_{ws} \end{cases} \quad (4.1)$$

missä R_{WS} on Wigner-Seitz-säde. Positiivista varausta puuttuu vakanssin kohdalta määrä $4\pi R_{WS}^3 n_0/3 = Z$, mikä on ionin valenssi.

4.3. Statistiset menetelmät

4.3.1. Thomas-Fermi- ja Thomas-Fermi-Dirac-laskut

Kun ionivarauksen lauseke (4.1) sijoitetaan TF-yhtälöön (2.20), voidaan tämä epälineaarinen differentiaaliyhtälö ratkaista numeerisesti. Vakanssin tapauksessa yhtälön reunaehdot ovat

$$\Phi(\bar{r}) \rightarrow 0, \text{ kun } r \rightarrow \infty, \quad (4.2)$$

$$\nabla\Phi(\bar{r}) \rightarrow 0, \text{ kun } r = 0.$$

Kemiallinen potentiaali μ pitää huolen siitä, että varaus-tasapaino säilyy, toisin sanoen

$$\int d\bar{r} [n_0 - n(\bar{r})] = Z. \quad (4.3)$$

Kemiallinen potentiaali saadaan kaavasta (2.9), ja osoitetaan, että se on vapaan elektronikaasun fermienergia

$$\mu = E_F(n_0) = \frac{(3\pi^2 n_0)^{2/3}}{2}. \quad (4.4)$$

Samoilla reunaehtoilla (4.2) voidaan ratkaista myös TFD-

yhtälö (2.24). TFD-yhtälössä kemiallinen potentiaali on kuitenkin

$$\mu = \frac{(3\pi^2 n_0)^{2/3}}{2} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_0^{1/3} = \frac{k_F^2}{2} - \frac{k_F}{\pi} \quad (4.5)$$

μ :llä on siis nollakohta k_F :n arvolla $2/\pi a_0$, mikä vastaa r_s :n arvoa $r_s = 3$. TFD-yhtälö voidaan nyt kirjoittaa lopulliseen muotoonsa

$$\nabla^2 \bar{\Phi} = \frac{4}{3\pi} \left[\frac{1}{\pi} + \left(2\bar{\Phi} + \left(k_F - \frac{1}{\pi} \right)^2 \right)^{1/2} \right]^3 \quad (4.6)$$

TF-yhtälölle voidaan esittää muodollinen ratkaisu, joka on sähköstatiikasta tuttu Poissonin yhtälön ratkaisu

$$\bar{\Phi}(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \frac{n_+(\bar{r}') - \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} [\mu + \bar{\Phi}(\bar{r}')]^{3/2}}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \quad (4.7)$$

Tätä kaavaa ei kuitenkaan voida käyttää $\bar{\Phi}$:n rekursiiviseen ratkaisemiseen, sillä menetelmä ei ole edes stabiili. Jos ratkaisu $\bar{\Phi}_1$ poikkeaa oikeasta ratkaisusta $\bar{\Phi}$ siten, että

$$[\mu - \bar{\Phi}_1(\bar{r})]^{3/2} - [\mu + \bar{\Phi}(\bar{r})]^{3/2} = \delta = \text{vakio}, \quad (4.8)$$

niin seuraavan kierroksen ratkaisu $\bar{\Phi}_2$ poikkeaa oikeasta ratkaisusta määrällä

$$\bar{\Phi}_2 - \bar{\Phi} = \int d\bar{r}' \frac{\frac{3\sqrt{2}}{3\pi^2} \delta}{|\bar{r} - \bar{r}'|}, \quad (4.9)$$

joka lähenee ääretöntä, ja ratkaisumenetelmä siis divergoi.

4.3.2. Varjostettu Greenin funktio

Viitteessä /1/ on TF-yhtälön ratkaisemiseksi esitetty menetelmä, jossa käytetään ns. varjostettua Greenin funktiota. TF-yhtälöön lisätään molemmille puolille termi $-k^2 \Phi$

$$\nabla^2 \Phi - k^2 \Phi = \sqrt{g} \left(\frac{8}{3\pi} \right) (\mu + \Phi)^{3/2} - 4\pi n_+ - k^2 \Phi. \quad (4.10)$$

Sijoituksella $\Phi = y/r$ saadaan yhtälö

$$\frac{d^2 y}{dr^2} - k^2 y = f[r, y(r)], \quad (4.11)$$

joka voidaan ratkaista rekursiivisesti käyttäen Greenin funktiota

$$G(r, r') = -\frac{1}{k} \left\{ \sinh(kr') e^{-kr} \theta(r-r') + \sinh(kr) e^{-kr'} \theta(r'-r) \right\}; \quad (4.12)$$

$$y(r) = \int_0^\infty dr' G(r, r') f[r', y(r')]. \quad (4.13)$$

Vakio k on luonnollista valita siten, että yhtälön (4.10) oikean puolen Φ -riippuvuus häviää linearisoitaessa epälineaarinen termi $(\mu + \Phi)^{3/2}$. Näin saatu k on TF-varjostusvakio

$$k_{TF} = \left(\frac{4}{\pi} k_F \right)^{1/2}. \quad (4.14)$$

TFD-yhtälö voidaan ratkaista samalla tavalla. Vakioksi k valitaan tällöin TFD-varjostusvakio

$$k_{TFD} = k_{TF} \left(\frac{k_F}{k_F - 1/\pi} \right) \quad (4.15)$$

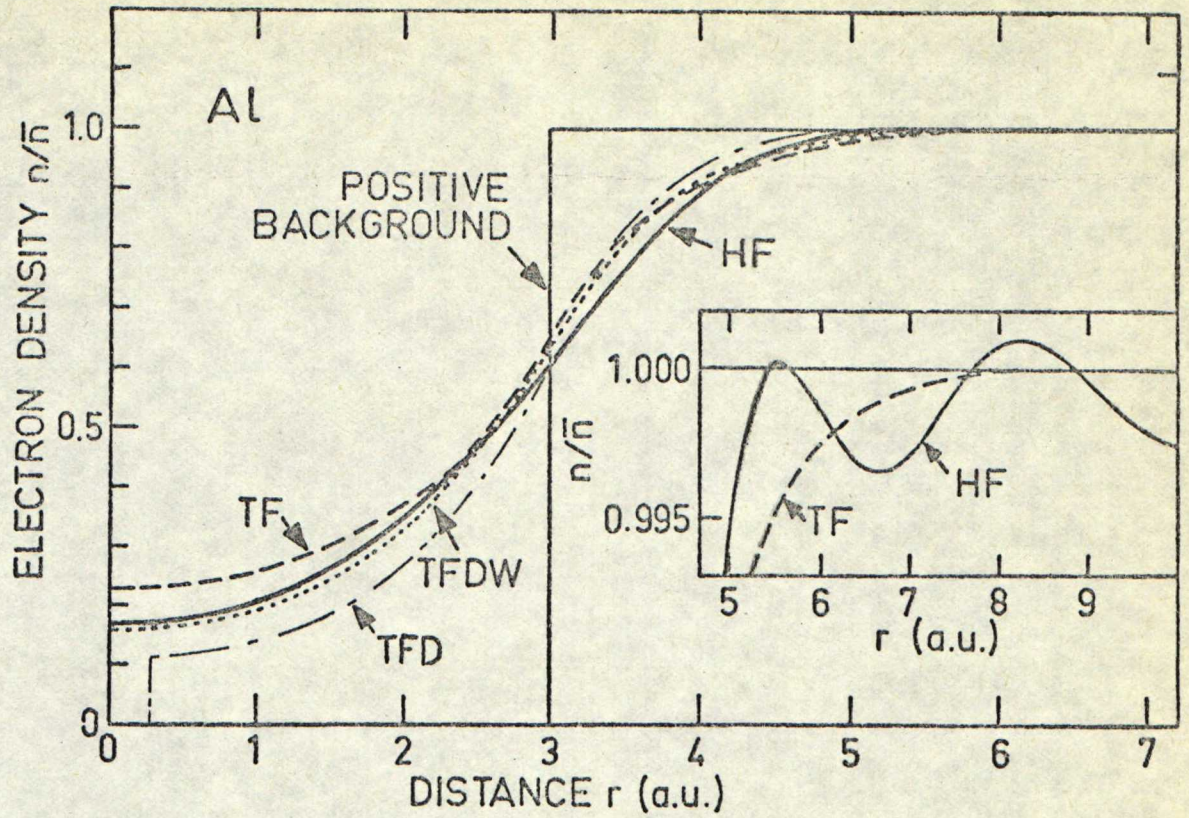
Yhtälöistä (4.14) ja (4.15) nähdään, TFD-teoriassa varjostus on aina nopeampaa kuin TF-teoriassa, ja varjostusvakio kasvaa tiheyden pienetessä. Tämä johtuu negatiivisesta Diracin vaihtotermistä. Huomataan myös, että k_{TFD} on singulaarinen k_F :n arvolla $k_F = 1/\pi$.

Liitteessä A on osoitettu, että varjostettua Greenin funktiota käyttäen yhtälön (4.13) rekursiivinen ratkaisu suppenee aina, kun y :n lähtöarvo on riittävän lähellä oikeaa ratkaisua.

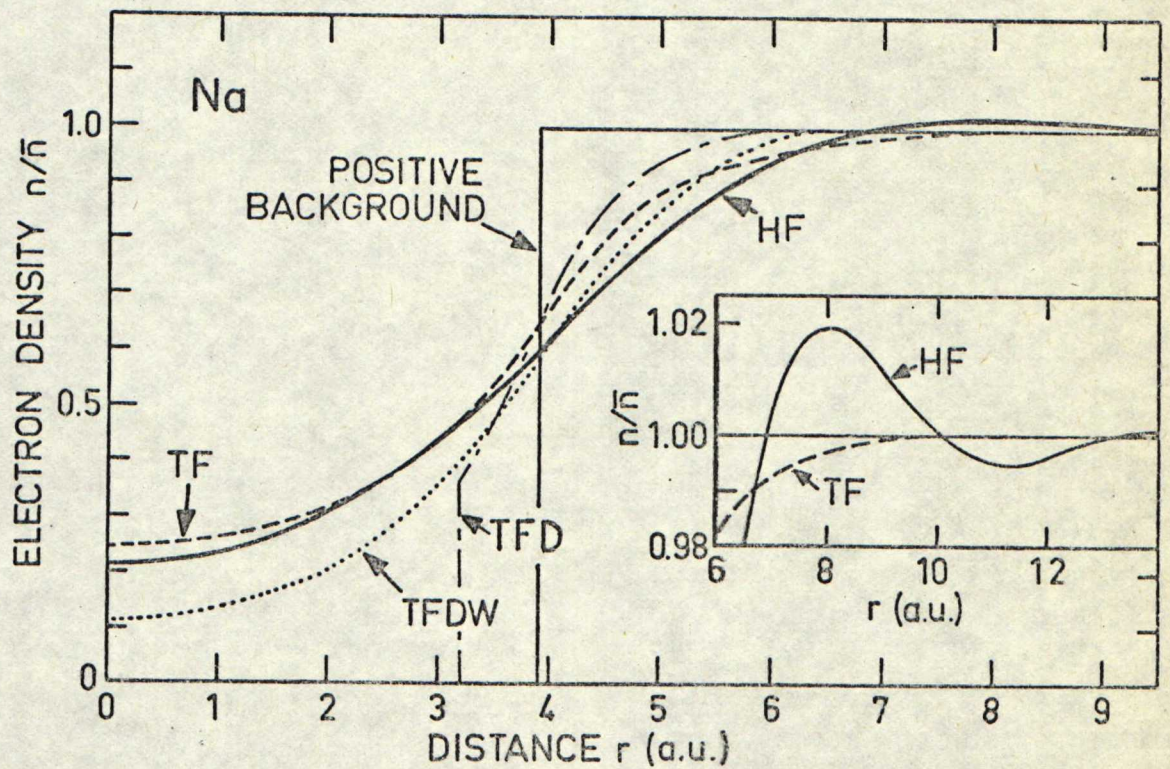
Alumiinin ja natriumin vakansseille lasketut TF- ja TFD-elektronitiheydet on esitetty kuvissa 4.3 ja 4.4. Alumiini edustaa metallia, jossa elektronitiheys on suuri, $r_s = 2.07$. Natriumin elektronitiheys puolestaan on pieni, $r_s = 3.93$. Alumiinin valenssi on kolme ja natriumin yksi. Liitteessä C on esitetty TF-elektronitiheydet yhdeksälle eri metallille. Tuloksia tarkastellaan lähemmin kohdassa 4.5.

4.3.3. Gradienttikorjaukset

Ottamalla varioitavaan energiafunktionaaliin ensimmäinen gradienttikorjaus saatiin epälineaarinen TFDW-integro-differentiaaliyhtälö (2.38). Yhtälö voidaan kirjoittaa myös



Kuva 4.3. HF-, TF-, TFD- ja TFDW-elektronitiheydet alumiinin vakanssissa.



Kuva 4.4. HF-, TF-, TFD- ja TFDW-elektronitiheydet natriumin vakanssissa.

kahden differentiaaliyhtälön ryhmäksi, joka pallosymmetrisessä tapauksessa on

$$\frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Phi}{dr} = -4\pi [n_+(r) - n(r)] \quad (4.16)$$

$$\frac{d^2n}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dn}{dr} = \frac{1}{2n} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2 + 18(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} - 36 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3} - 36n(\Phi + \mu). \quad (4.17)$$

Kemiallinen potentiaali on sama kuin TFD-yhtälössä $\mu = \frac{k_F^2}{2} - \frac{k_F}{\pi}$. Yhtälöryhmän reunaehdot ovat vakanssin tapauksessa

$$n(r) \rightarrow n_0 \quad \text{ja} \quad \Phi(r) \rightarrow 0, \quad \text{kun} \quad r \rightarrow \infty, \quad (4.18)$$

$$\frac{dn(r)}{dr} = 0 \quad \text{ja} \quad \frac{d\Phi(r)}{dr} = 0, \quad \text{kun} \quad r = 0.$$

Yhtälöt (4.16) ja (4.17) on ratkaistu numeerisesti yksiaskelmenetelmällä origosta lähtien. Reunaehto, $\Phi(\infty) = 0$, on numeerisissa laskuissa korvattu ehdolla

$$\int d\bar{r} [n_0 - n(\bar{r})] = Z, \quad (4.19)$$

mikä takaa varaustasapainon säilymisen. Alumiinissa ja natriumissa saadut elektronitiheydet on piiretty kuviin 4.3 ja 4.4.

TFDW-yhtälön asymptoottista käyttäytymistä voidaan tutkia linearisoimalla yhtälöt (4.16) ja (4.17) n_0 :n ympäristössä. Merkitään Δn :llä tiheyden poikkeamaa n_0 :sta.

$\Delta n(\bar{r})$:lle saadaan differentiaaliyhtälö

$$\frac{k_{TFD}}{444\pi n_0} \nabla^4(\Delta n) - \nabla^2(\Delta n) - k_{TFD}(\Delta n) = 0. \quad (4.20)$$

Tämän yhtälön ratkaisut ovat superpositioita funktioista

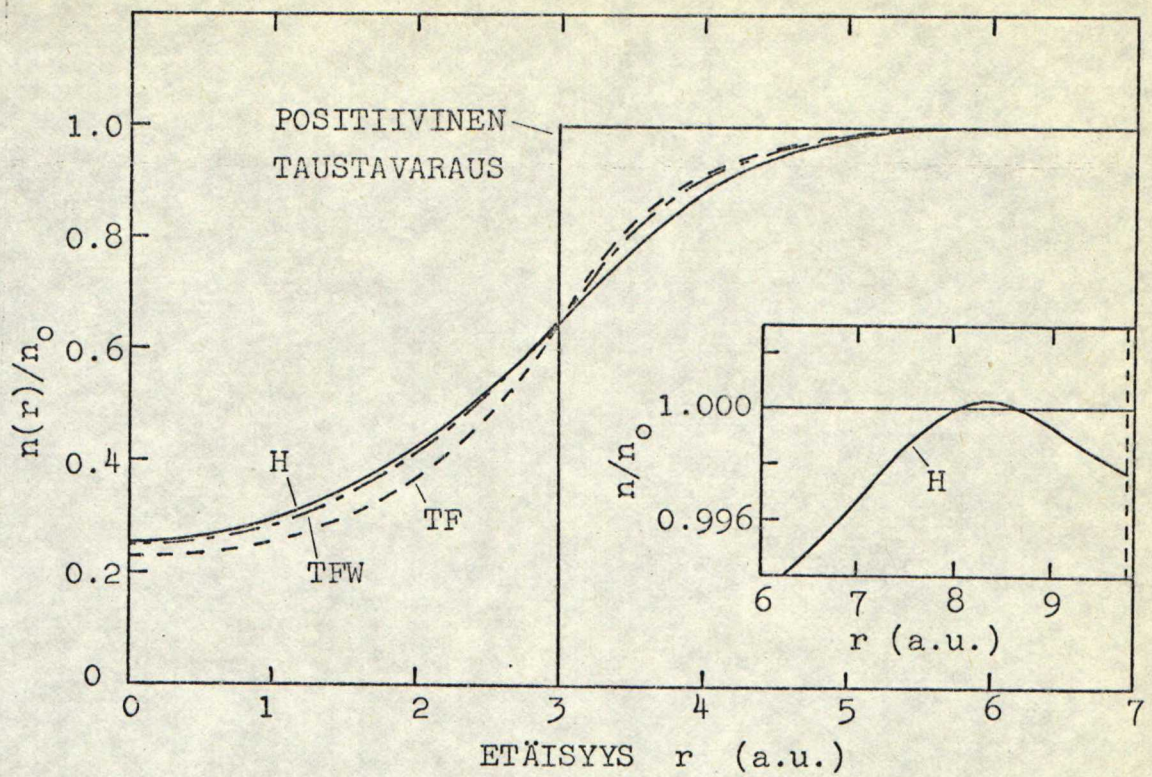
$$\Delta n(r) = A \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad (4.21)$$

missä A on vakio ja λ on yhtälön (4.20) karakteristisen yhtälön ratkaisu

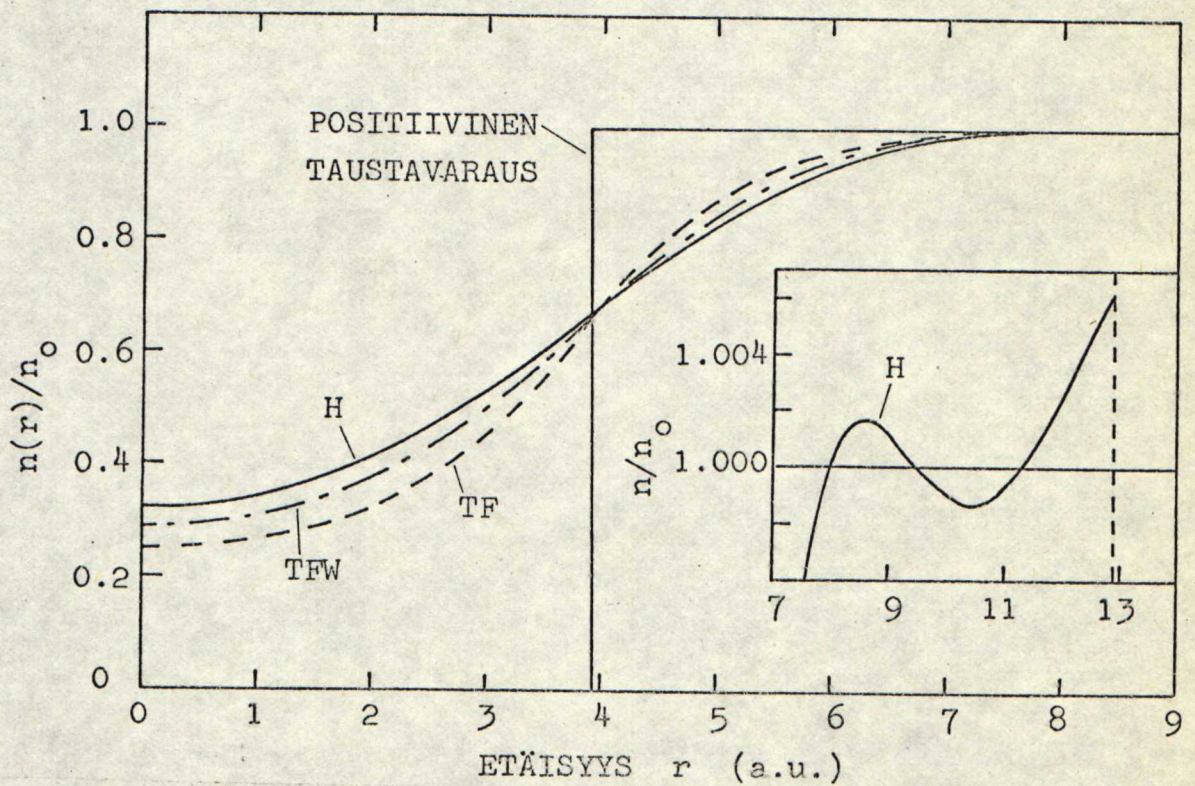
$$\lambda^2 = \frac{1 \pm \left(1 - k_{TFD}^4 / 36\pi n_0\right)^{1/2}}{k_{TFD}^2 / 72\pi n_0}. \quad (4.22)$$

Jos $r_s \ll 1$, niin $k_{TFD}^4 / 36\pi n_0 \ll 1$ ja $\lambda^2 \cong k_{TFD}^2$ (vastaa miinusmekkiä kaavassa (4.22)). Tällöin asympotoottinen käyttäytyminen on sama kuin TFD-yhtälössä. Metallien tiheyksillä ($1.8 < r_s < 5.6$) λ on kompleksinen, mistä aiheutuu oskillaatioita tiheyteen. Nämä oskillaatiot eroavat kuitenkin HF-laskuista saatavista Friedelin oskillaatioista kahdella tavalla: 1) niiden aallonpituus on paljon pitempi (alumiinissa noin $30 a_0$) ja 2) ne vaimenevat eksponentiaalisesti.

Jättämällä yhtälöstä (4.17) pois Diracin vaihtotermi saadaan TFW-yhtälö, joka voidaan ratkaista samalla tavalla kuin TFDW-yhtälö. Alumiinille ja natriumille lasketut TFW-elektronitiheydet on esitetty kuvissa 4.5 ja 5.6. TFW-yhtälön asympotoottinen käyttäytyminen on samantapainen kuin



Kuva 4.5. H-, TF- ja TFW-elektronitiheydet alumiinin vakanssissa.



Kuva 4.6. H-, TF- ja TFW-elektronitiheydet natriumin vakanssissa.

TFDW-yhtälössä; nyt vain korvataan lausekkeessa (4.22)

TFD-varjostusvakio k_{TFD} TF-varjostusvakiolla k_{TF} .

4.4. Hartree-Fock-laskut

Pallosymmetrisessä tapauksessa Schrödingerin yhtälö (3.7) redusoituu radiaaliseksi yhtälöksi

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} R_{k,l}(r) - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} R_{k,l}(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) \right] R_{k,l}(r) = \varepsilon_k R_{k,l}(r), \quad (4.23)$$

missä $R_{k,l}$ on radiaalinen aaltofunktio. Kun potentiaali V_{eff} on nolla, ovat ratkaisut Besselin pallofunktioita $j_l(kr)$ ja $y_l(kr)$. Koska energian ominaisarvot elektronikaassuassa muodostavat jatkuvan spektrin nollasta fermienergiaan, ei yhtälö ole ominaisarvoyhtälö, ja $\varepsilon_k = k^2/2$. Spin-riippuvuus on voitu erottaa yhtälöstä (4.23), koska V_{eff} ei riipu spinistä. Jokaisessa tilassa on spinistä johtuen kaksi elektronia. Tekemällä tavanmukainen sijoitus

$$R_{k,l}(r) = \frac{u_{k,l}(r)}{r} \quad (4.24)$$

saadaan Schrödingerin yhtälö muotoon

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} u_{k,l}(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) \right] u_{k,l}(r) = \frac{k^2}{2} u_{k,l}(r). \quad (4.25)$$

Sirontateoriasta tunnetaan, että $u_{k,l}$ toteuttaa seuraavat reunaehdot /14/

$$u_{k,l}(r) \propto r^{l+1}, \quad \text{kun } r \rightarrow 0 \quad (4.26)$$

$$u_{k,l}(r) \longrightarrow \frac{1}{k} \sin \left[kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right]. \quad (4.27)$$

$\delta_l(k)$ on vaihesiirto. Se voidaan laskea lausekkeesta

$$\delta_l(k) = \arctan \left\{ \frac{k j_l'(kb) - \gamma j_l(kb)}{k y_l'(kb) - \gamma y_l(kb)} \right\}, \quad (4.28)$$

missä b on sirontapotentiaalin kantama ja γ on logaritminen derivaatta

$$\gamma = \frac{1}{R_{k,l}(r)} \cdot \frac{dR_{k,l}(r)}{dr} \Big|_{r=b}. \quad (4.29)$$

Potentiaalin kantaman ulkopuolella ratkaisut ovat Besselin pallofunktioita. Reunaehto pisteessä b on

$$R_{k,l}(b) = \cos \delta_l(k) j_l(kb) - \sin \delta_l(k) y_l(kb). \quad (4.30)$$

Periaatteessa potentiaalin kantama on ääretön. Numeerisissa laskuissa on kuitenkin käytetty reunaehto (4.30), mikä tarkoittaa sitä, että potentiaali on pantu nolllaksi etäisyydellä b ($\sim 3.3 R_{WS}$).

Elektronitiheys on yhtälön (3.2) mukaan summa yksihiukkasaaltofunktioiden neliöistä

$$n(r) = \sum_i \sum_l |\varphi_i(r)|^2 = 2 \sum_{k,l,m} \left| R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \right|^2 \quad (4.31)$$

missä kerroin 2 tulee summasta eri spintilojen yli. Pallo-symmetrisessä tapauksessa voidaan summa m:n yli laskea:

$$n(r) = 2 \sum_{k,l} (2l+1) \left| R_{k,l}(r) \right|^2. \quad (4.32)$$

Kun aaltofunktiot normeerataan äärettömässä tilavuudessa, korvataan summa k:n yli integraalilla ja saadaan

$$n(r) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left| R_{k,l}(r) \right|^2. \quad (4.33)$$

Efektiivinen potentiaali V_{eff} on annettu kaavassa (3.8). Sijoittamalla tähän vaihtopotentiaali (3.12) ja lisäämällä Wignerin interpolaatiokaavasta laskettava korrelaatiotermi saadaan

$$V_{\text{eff}}(\bar{r}) = -\Phi(\bar{r}) + V_{xc}(\bar{r}), \quad (4.34)$$

missä

$$\Phi(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \frac{n_+(\bar{r}') - n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|}, \quad (4.35)$$

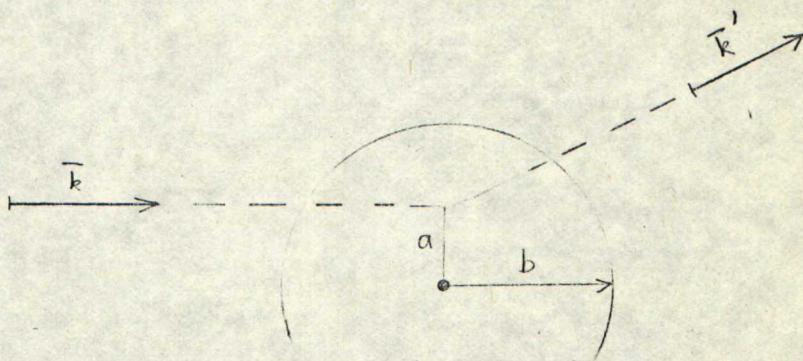
$$V_{xc}(\bar{r}) = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3} - \frac{0.36 n^{1/3} + 3.43 n^{2/3}}{(0.62 + 7.8 n^{1/3})^2}. \quad (4.36)$$

Yhtälöt (4.25), (4.33) ja (4.34) on ratkaistava numeerisesti itsekonsistentisti, toisin sanoen on arvattava potentiaali V_{eff} , ratkaistava yhtälöistä (4.25) yksihiukkastilat $u_{k,l}$, laskettava elektronitiheys yhtälöstä (4.33) ja potentiaali yhtälöistä (4.34), (4.35) ja (4.36). Näin saatu uusi potentiaali sijoitetaan yhtälöön (4.25) ja jatketaan, kunnes saavutetaan konsistenssi. Yritepotentiaaliksi, josta iteratio aloitetaan, on luonnollista valita TF-potentiaali.

4.4.1. Yksihiukkasaaltofunktioiden lukumäärä

Käytännön vaikeuden numeerisissa laskuissa aiheuttaa yksihiukkasaaltofunktioiden suuri lukumäärä. Aaltofunktiot lasketaan äärellisessä alueessa $[0, b]$, missä b on samalla potentiaalin kantama. Alueen $[0, b]$ ulkopuolella ratkaisut ovat kaavan (4.30) mukaiset.

Tarvittavien impulssimomentin arvojen lukumäärä voidaan arvioida klassillisella sirontatarkastelulla, kuva 4.7.



Kuva 4.7. Elektronin sironta vakanssista. a on törmäysparametri ja b on potentiaalin kantama.

Jos saapuvan elektronin impulssi on k ja törmäysparametri on a , on impulssimomentti $l = ka$. Summa l :n yli elektronitiheyden lausekkeessa (4.33) on siis ulotettava arvoon l_{\max} , joka riippuu impulssista k ja on

$$l_{\max} \geq kb. \quad (4.37)$$

Koska suurilla l :n arvoilla elektronit eivät siroa, mutta suurilla l :n arvoja vastaavat aaltofunktiot ($R_{k,l} = j_l(kr)$) antavat kuitenkin merkittävän kontribuution elektronitiheyteen, on edullista laskea tiheyden sijasta tiheysmuutos

$$\Delta n(r) = n_0 - n(r) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \left\{ |j_l(kr)|^2 - |R_{k,l}(r)|^2 \right\}. \quad (4.38)$$

$j_l(kr)$:t ovat häiriintymättömiä elektronitiloja ja ne toteuttavat yhtälön

$$n_0 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |j_l(kr)|^2 = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (4.39)$$

Numeerisissa laskuissa on käytetty lauseketta (4.38).

k -avaruus on jaettu tasavälisesti 42 osaan. l -arvojen suurin määrä on 7, kun $k = k_F$, ja se pienenee lineaarisesti k :n mukana. Aaltofunktioiden $u_{k,l}$ kokonaismäärä on 210. numeerisia menetelmiä on kuvattu lyhyesti liitteessä B.

4.4.2. Varjostetun Greenin funktion käyttö HF-laskuissa

Numeerisissa laskuissa osoittautui, että yhtälöihin (4.25) ja (4.33)...(4.36) perustuva iteraatiomenetelmä divergoi, vaikka lähtökohtana ollut TF-potentiaali olikin hyvin lähellä oikeaa potentiaalia. Tämä divergoiminen on ymmärrettävissä, jos tiheyden ja potentiaalin V_{eff} välinen funktionaalinen riippuvuus on samantapainen kuin TF-teoriassa. Kappaleessa 4.3.1 on osoitettu, että TF-yhtälöä ei voida ratkaista rekursiivisesti, jos sähköstaattinen potentiaali lasketaan yhtälöstä (4.35). Tämän johdosta yritettiin myös Hartree- ja HF-laskuissa käyttää varjostettua Greenin funktiota (4.12). TF-varjostusvakiota käyttäen suppenivat sekä Hartree- että HF-menetelmät varsin nopeasti (6...10 iteraatiokierrosta) metalleissa, joissa elektronitiheys on suuri. Alumiinin ja natriumin vakansseille saadut H- ja HF-elektronitiheydet on esitetty kuvissa 4.3 - 4.6. HF-elektronitiheys laskettiin kaikkiaan yhdeksässä eri metallissa: Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Al, Tl ja Sn. Tulokset on muiden kuin natriumin ja alumiinin osalta esitetty liitteessä C.

Harvoissa metalleissa ($r_s \gtrsim 4$) tulee ratkaisevaksi potentiaalitermiksi vaihto- ja korrelaatiopotentiaali V_{xc} , jolloin iteraation suppeneminen hidastuu. Natriumissa ($r_s = 3.93$) tarvittiin jo noin 15 iteraatiokierrosta. Suppenemista yritettiin nopeuttaa normeeraamalla elektronitiheys jokaisella iteraatiokierroksella sellaiseksi, että kokonaisvaraus säilyy, toisin sanoen

$$\int d\vec{r} [n_+(\vec{r}) - n(\vec{r})] = 0, \quad (4.40)$$

ja laskemalla tästä normeeratusta elektronitiheydestä potentiaalit V_{xc} ja $\bar{\phi}$. Nyt kävi kuitenkin niin, että elektronitiheys suppeni kohti väärää arvoa: varaustasapaino ei säilynyt (kaliumissa, $Z=1$ ja $r_s=4.86$, varauspoikkeamaksi tuli $\int d\vec{r} \Delta n(\vec{r})=1.7$). Onkin selvää, että varjostettu Greenin funktio menettää merkitystään, jos elektronitiheys normeerataan aina ennen sähköstaattisen potentiaalin laskemista; yhtälön (4.13) y-riippuvuus kasvaa. Tämän johdosta yritettiin menetelmää, jossa vain potentiaali V_{xc} laskettiin normeeratusta elektronitiheydestä. Tällä menetelmällä suppeneminen oli nopeaa: kaliumissa ($r_s=4.86$) ja cesiumissa ($r_s=5.63$) tarvittiin noin 10 iteraatiokierrosta.

Koska HF-teoriassa on mukana vaihtovuorovaikutus, samoin kuin TFD-teoriassa, tuntuisi luonnolliselta käyttää HF-laskuissa Greenin funktiossa TFD-varjostusvakiota. Tätä kokeiltiin natriumissa, mutta osoittautui, että suppeneminen oli hitaampaa kuin käytettäessä TF-varjostusvakiota.

4.4.3. Tarkistusmenetelmät

Laskujen numeerista tarkkuutta ja tulosten fysikaalista mielekkyyttä on tarkasteltu useilla menetelmillä, joista tärkeimmät on kuvattu seuraavassa.

Elektronitiheyden tulee toteuttaa varaustasapainoehto (4.19), joka voidaan esittää myös Friedelin summaussäännön

muodossa /26/:

$$Z = - \frac{2}{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \delta_{\ell}(k_F). \quad (4.41)$$

Sekä H- että HF-tulokset toteuttavat molemmat yhtälöt noin 1 %:n tarkkuudella. TF- ja TFD-elektronitiheydet toteuttavat yhtälön (4.19) samalla 1 %:n tarkkuudella. Viitteen /2/ mukaan TF-potentiaali toteuttaa myös summaussäännön (4.41)

Laskujen numeerista tarkkuutta voidaan tutkia yhtälön (4.39) avulla. Kun Schrödingerin yhtälössä (4.25) potentiaali V_{eff} on nolla, ovat ratkaisut Besselin pallofunktioita. Sijoittamalla yhtälöstä (4.25) numeerisesti ratkaistut $j_1(kr)$ -funktioit lausekkeeseen (4.39) saatiin elektronitiheys, joka poikkesi vähemmän kuin 0.1 % oikeasta vakioarvosta n_0 .

Alumiinin tapauksessa laskettiin eri impulssimomentin l arvoilla tapahtuvista sironnoista aiheutuva kontribuutio varauspoikkeamaan Δn :

$$\Delta n_{\ell} = \frac{1}{\pi} \int_0^{k_F} dk k^2 (2\ell + 1) \left\{ \left| j_{\ell}(kr) \right|^2 - \left| R_{k,\ell}(r) \right|^2 \right\}. \quad (4.42)$$

Tämän integraali on varaus siirtymä, jonka l -aaltosironta aiheuttaa

$$Z_{\ell} = \int d\vec{r} \Delta n_{\ell}(\vec{r}). \quad (4.43)$$

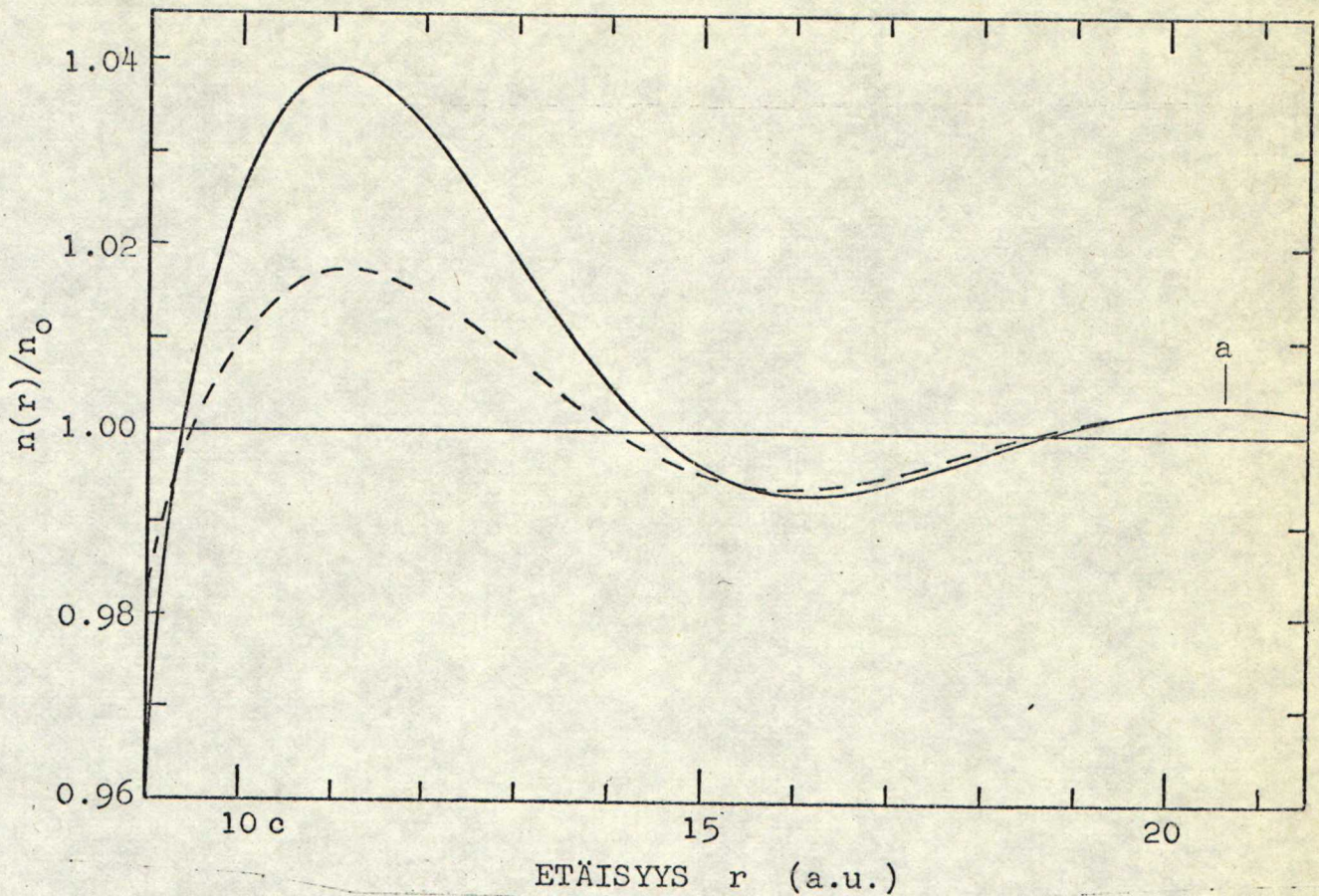
Z_l :t on esitetty taulukossa 4.1, jossa on myös Z_l :ien prosentuaalinen osuus kokonaisvarauksesta Z . Taulukosta nähdään, että Z_0 :n osuus kokonaisvarauksesta on vain 0.1 %.

Taulukko 4.1. Eri osa-aaltojen osuus kokonaisvarauspoikkeamasta Z (ensimmäisestä iteraatiokierroksesta johtuen kokonaisvaraus $Z = 2.91$).

l	Z_l	Z_l/Z (%)
0	0.6233	21.42
1	0.9622	33.07
2	0.7438	25.56
3	0.3893	13.38
4	0.1424	4.89
5	0.0522	1.79
6	0.0065	0.22
7	-0.0055	-0.19
8	-0.0028	-0.10
9	-0.0006	-0.02

Varaustiheyden suppenemista iteraatiossa tutkittiin pisteittäin. Iteraatio lopetettiin, kun kahden peräkkäisen kierroksen antamat tiheydet poikkesivat toisistaan vähemmän kuin 0.1 %. Suppeneminen oli hitainta suurilla r :n arvoilla, jossa tiheys oskilloi.

Friedelin oskillaatioiden asymptoottinen käyttäytyminen tunnetaan (2.39). HF-teoriasta saatavien oskillaatioiden asymptoottinen käyttäytyminen cesiumissa on piiretty kuvaan 4.8 yhdessä yhtälön (2.39) tuloksen kanssa. Vaihesiirto η



Kuva 4.8. Friedelin oskillaatioiden asympotoottinen käyttäytyminen cesiumissa. Ehjä viiva on HF-tulos. Katkoviiva on yhtälön (2.39) mukainen tulos. Vaihe-siirto γ yhtälössä (2.39) on valittu siten, että pisteessä a käyrien vaihe on sama.

kaavassa (2.39) on valittu siten, että viimeinen kuvassa näkyvä maksimi osuu molemmissa käyrissä samalle kohdalle ($\gamma = 2.34$). Kuvasta nähdään, että aallonpituus on molemmissa käyrissä sama. Lisäksi HF-teoriasta saatavien oskillaatioiden amplitudi lähenee suurilla r :n arvoilla varsin tarkasti asympotoottisen lausekkeen (2.39) mukaista amplitudia.

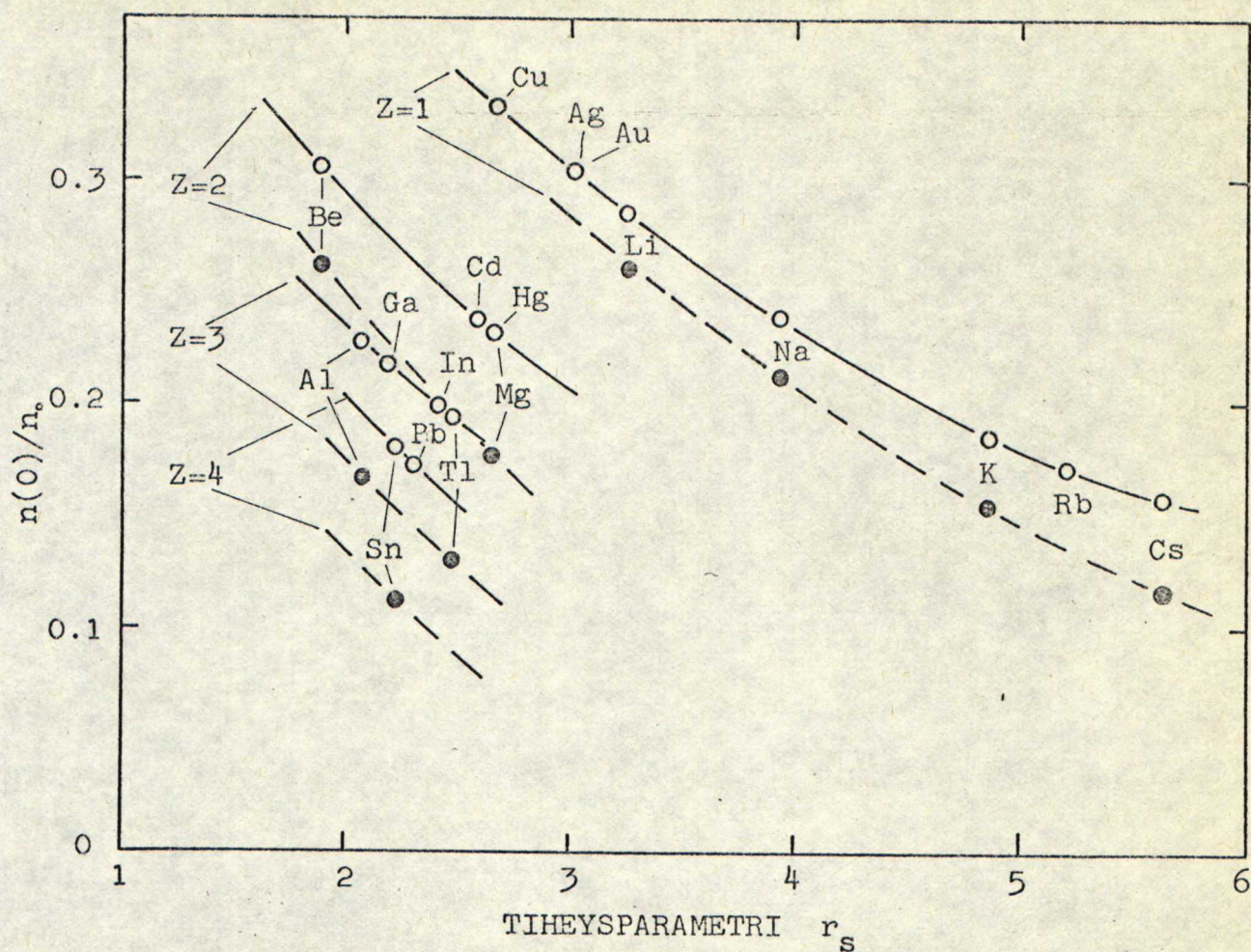
4.5. Tulosten tarkastelu

4.5.1. TF-, TFW- ja H-elektronitiheydet

TF-, TFW- ja H-elektronitiheydet on esitetty kuvissa 4.5 ja 4.6 alumiinille ja natriumille. TF-elektronitiheys vakanssin keskellä on pienempi kuin H-tiheys. Toisaalta TF-tulos lähenee nopeammin tasapainoarvoa n_0 suurilla $r:n$ arvoilla. Weizsäcker-termin ansiosta TFW-elektronitiheys ei muutu niin jyrkästi kuin TF-tiheys. Alumiinissa Weizsäcker-termi nostaa elektronitiheyden origossa hyvin lähelle H-tiheyttä, mutta suurilla $r:n$ arvoilla se ei muuta juuri ollenkaan TF-tiheyttä. Natriumissa TFW-tiheys on noin TF- ja H-tiheyksien puolivälissä. Gradienttitermi siis kompensoi TF-tiheyden jyrkkää muutosnopeutta, mutta ei niin loivaksi kuin mitä se on H-tiheydessä.

H-elektronitiheys eroaa TF- ja TFW-tiheyksistä ratkaisevasti suurilla $r:n$ arvoilla, missä H-tiheydessä näkyvät Friedelin oskillaatiot. H-teoriasta saatavat oskillaatiot ovat kuitenkin amplitudiltaan paljon pienempiä kuin HF-teorian antamat oskillaatiot.

TF-elektronitiheyden suhteellinen arvo origossa, $n(0)/n_0$, on esitetty kuvassa 4.9 $r_s:n$ funktiona. Kuvasta nähdään, että suhteellinen elektronitiheys origossa pienenee $r_s:n$ ja $Z:n$ kasvaessa.



Kuva 4.9. Suhteellinen elektronitiheys vakanssin keskellä eri metalleissa. Avonaiset ympyrät ovat TF-tuloksia, mustat pisteet HF-tuloksia.

4.5.2. TFD-, TFDW- ja HF-elektronitiheydet

TFD-, TFDW- ja HF-menetelmät eroavat ylläolevista siinä, että ne kaikki ottavat huomioon myös vaihtovuorovaikutuksen. HF-laskussa on Wignerin interpolaatiokaavan johdosta mukana myös korrelaatioefektejä. Kuvista 4.3 ja 4.4 nähdään, että TFD-elektronitiheys on epäjatkuva. Natriumissa elektronitiheys on nolla melkein koko vakanssin (Wigner-Seitz-pallon)

sisällä. TFD-menetelmä ei siis ole käyttökelpoinen laskettaessa metallien elektronikaasujen tiheysvaihteluja. Atomilaskuissa, missä elektronitiheys on kertaluokkaa suurempi, on TFD-approksimaation käyttö perusteltua /8/.

Kun otetaan mukaan gradienttikorjaus, tulee elektronitiheydestä aina jatkuva. Alumiinissa TFDW-tiheys on hyvin lähellä HF-tiheyttä. Natriumissa TFDW-teoria antaa aivan liian pienen elektronitiheyden vakanssin keskellä. Tämä johtuu ilmeisesti liian voimakkaasta vaihtoenergiatermistä.

Yhtälössä (2.36) on annettu ehto gradienttikehitelmän suppenemiselle. Lasketuille elektronitiheyksille pätee kohdassa, missä tiheyden gradientti on suurin,

$$\frac{|\nabla n|}{n} \cong k_F(n), \quad (4.44)$$

joten ehto (2.36) ei ole voimassa, ja Hohenbergin ja Kohnin /3/ mukaan gradienttikehitelmän käyttö ei ole perusteltua. Koska Jones ja Young /13/ esittävät, että jos häiriön aallonpituus on lyhyt, olisi ensimmäisenä gradienttikorjauksena käytettävä alkuperäistä Weizsäckerin termiä, laskettiin TFDW-elektronitiheys alumiinille myös käyttäen tätä korjausta. Alkuperäisen Weizsäckerin korjauksen $(\frac{1}{8n} |\nabla n|^2)$ vaikutus oli kuitenkin liian voimakas, ja elektronitiheydestä vakanssin keskellä tuli liian suuri, $n(0)/n_0 = 0.32$.

Kuviin 4.3 ja 4.4 on piiretty myös TF-tulokset. Natriumissa TF-elektronitiheys on selvästi lähimpänä HF-tulosta.

Alumiinissa TFDW-tiheys on hieman lähempänä HF-tulosta kuin TF-tiheys, mutta erot ovat pieniä. Myös liitteen C kuvista nähdään, että TF-tiheys kuvaa hyvin keskimääräistä HF-elektronitiheyttä kaikilla metallien tiheyksillä. Tulos on yllättävä: TF-teoriasta saadaan metallien vakansseille parempi elektronitiheys kuin sen parannuksista, TFW-, TFD- ja TFDW-teorioista. Lähemmin tarkasteltuna tulos on kuitenkin ymmärrettävissä. Jo atomilaskuista /8/ tiedetään, että TFD-teoria ei pysty kuvaamaan elektronitiheyttä harvassa elektronikaassussa. Toisaalta gradienttikehitelmän käyttö ei ole kaavojen (2.36) ja (2.37) mukaan perusteltua niin nopeissa tiheysvaihteluissa kuin vakanssissa esiintyy.

HF-elektronitiheydessä näkyvät suurilla r :n arvoilla kvanttioskillaatiot, jotka on piiretty suurennettuina kuviin 4.3 ja 4.4. Jo ensimmäisten oskillaatioiden aallonpituus on noin 5 %:n tarkkuudella asymptoottisen käyttäytymisen (2.39) mukainen $2k_F$. Amplitudiltaan oskillaatiot ovat varsin tarkasti lausekkeen (2.39) mukaiset, kuva 4.8. Alumiinissa oskillaatiot ovat amplitudiltaan paljon pienempiä kuin natriumissa. Ensimmäiset oskillaatiot ovat alumiinissa ja muissa tiheissä metalleissa alueella, jossa keskimääräinen elektronitiheys ei vielä ole vakio n_0 (sama ilmiö on havaittavissa myös metallin pinnalla /24/, katso kuva 4.11).

HF-elektronitiheyksien arvot vakanssin keskellä on esitetty kuvassa 4.9. Kuvasta nähdään, että HF-elektronitiheys on aina pienempi kuin TF-tiheys ja että HF-tiheyden arvo origossa käyttäytyy Z :n ja r_s :n funktiona samalla tavalla kuin TF-tiheyden arvo origossa.

4.5.3. Taustavarauksen muodon vaikutus elektronitiheyteen

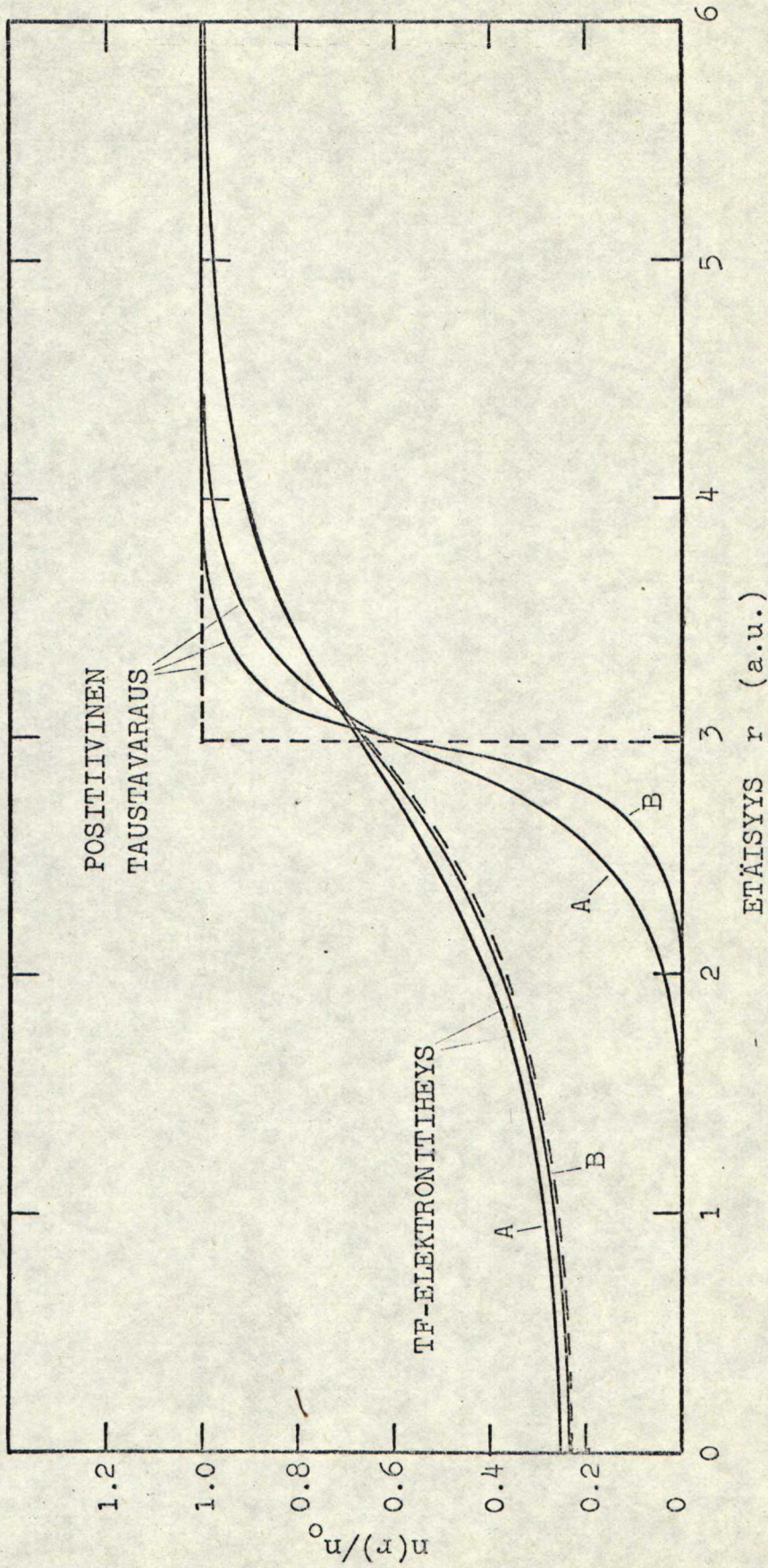
Taustavaraukseksi on tässä valittu luonnollisin, suorakulmainen kolo (4.1). Taustavarauksen muoto vakanssin ympäristössä voidaan valita mielivaltaisesti, kunhan vakanssista poistuneen varauksen kokonaismäärä on Z . Taustavarauksen muodon vaikutusta elektronitiheyteen tutkittiin TF-approksimaatiolla. Taustavaraukseksi valittiin pyöristetty kolo

$$n_+(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} n_0 e^{(r-R)/a} & , r < R \\ n_0 - \frac{1}{2} n_0 e^{-(r-R)/a} & , r > R , \end{cases} \quad (4.45)$$

missä parametri a kuvaa pyöristyksen suuruutta. R määräytyy yhtälöstä

$$a^2 = \left(\frac{2Z}{n_0} - \frac{8\pi R^3}{3} \right) / (16\pi R), \quad (4.46)$$

mikä takaa oikean kokonaisvarauksen Z . Kuvassa 4.10 on kahdella eri yhtälön (4.45) mukaisella taustavarauksella laskettu elektronitiheys alumiinin vakanssissa. Tulokset eivät juuri poikkea suorakulmaisella kololla saadusta elektronitiheydestä. Pyöristyksen suuruutta voidaan kuvata laskemalla Wigner-Seitz-pallon sisällä oleva taustavarauksen määrä (mikä kuvaa tavallaan ionien relaksaatiota tasaisen taustavarauksen mallissa). Tämä on kuvan 4.10 taustavarauksilla 9.8 % ja 18 % Wigner-Seitz-pallon tilavuudesta.



Kuva 4.10. Taustavarauksen muodon vaikutus Thomas-Fermi-elektronitiheyteen alumiinin vakanssissa. Wigner-Seitz-pallon sisäpuolella oleva taustavarauksen osuus Wigner-Seitz-pallon tilavuudesta on A:ssa 18 % ja B:ssä 9.8 %.

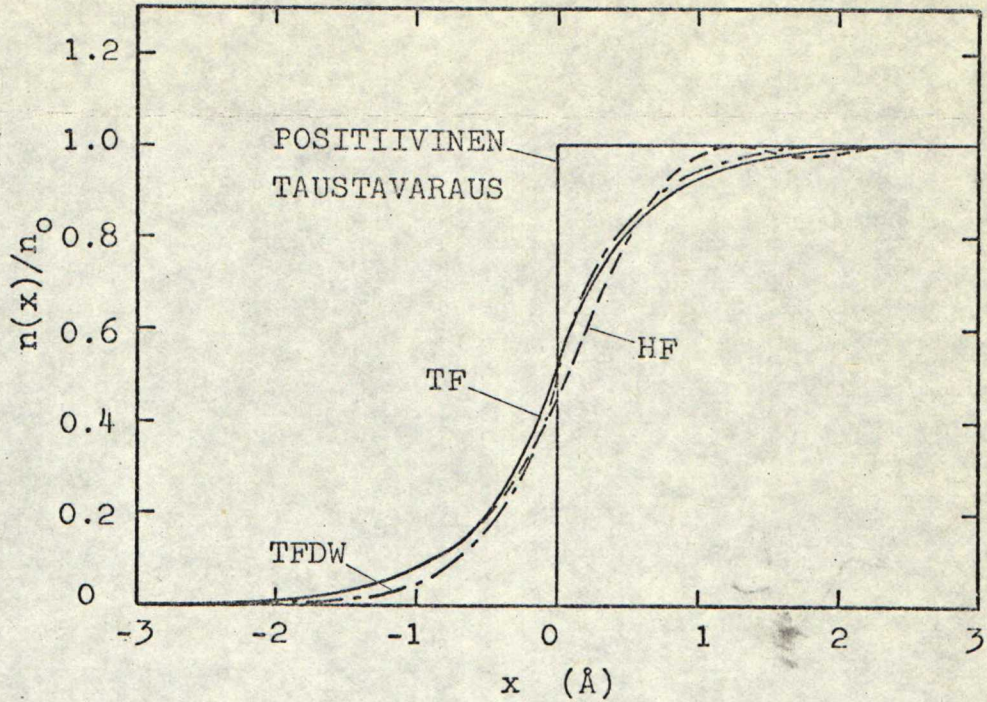
Koska taustavarauksen muodolla ei ole suurta vaikutusta elektronitiheyteen, on järkevää käyttää suorakulmaista koloa, johon ei sisälly yhtään vapaata parametria.

4.5.4. Vertaus pintalaskuihin

Lang ja Kohn /24/ ovat laskeneet HF-elektronitiheyden tasaisen taustavarauksen mallissa metallin pinnalla. He törmäsivät samaan suppenemisvaikeuteen kuin tässä vakanssin tapauksessa, mutta onnistuivat välttämään ratkaisun divergoimisen lisäämällä jokaisella iteraatiokierroksella varauksen jakautuman, joka neutralisoi kokonaisvarauksen. Tässä käytetty varjostetun Greenin funktion menetelmä olisi ilmeisesti johtanut suoraan suppenevaan tulokseen myös pintalaskussa.

Kuvassa 4.11 on esitetty HF-elektronitiheys alumiinin pinnalla yhdessä TF- ja TFDW-tiheyksien kanssa. TF-elektronitiheyden on Nieminen /2/ laskenut käyttäen varjostettua Greenin funktiota. Kuvasta nähdään sama tulos kuin vakanssilaskuista: TF-tiheys kuvaa hyvin keskimääräistä elektronitiheyttä, mutta siinä ei ole oskillaatioita kuten HF-tiheydessä.

Smith /17/ on laskenut elektronitiheyden metallin pinnalla TFDW-menetelmällä, jossa on mukana myös Wignerin interpolaatiokaavan mukainen korrelaatioenergia. Elektronitiheyden on oletettu olevan muotoa



Kuva 4.11. Elektronitiheys alumiinin pinnalla tasaisen taustavarauksen mallissa. HF-tiheys on otettu viitteestä /24/, TF-tiheys viitteestä /2/ ja TFDW-tiheys viitteestä /23/.

$$n(x) = \begin{cases} n_0 - \frac{1}{2} n_0 e^{-\beta x}, & x > 0 \\ \frac{1}{2} n_0 e^{\beta x}, & x < 0, \end{cases} \quad (4.47)$$

missä β on variaatioparametri. Menetelmällä saadaan paras muotoa (4.47) oleva tiheysjakautuma, joten tulokset eivät ole vertailukelpoisia muiden kuvassa 4.11 olevien tulosten kanssa. Gradienttikehitelmän käyttö metallin pinnalla on vielä arveluttavampaa kuin vakanssissa, koska elektronitiheys nopean muutoksen lisäksi menee nolllaan kaukana pinnasta.

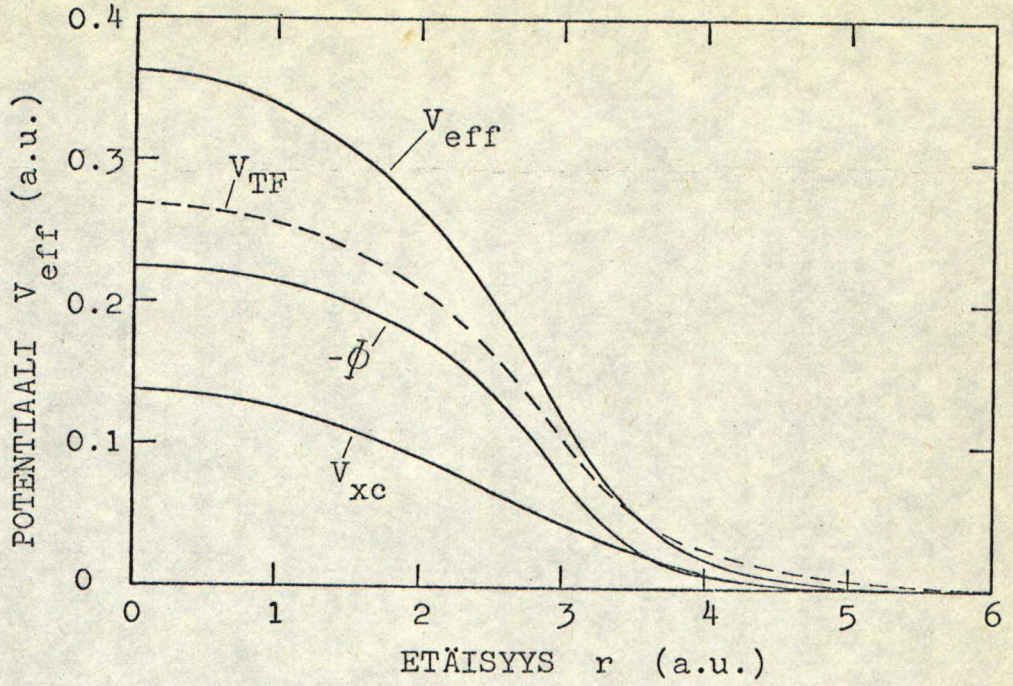
4.5.5. Sirontapotentiaali

Fysikaalisesti mielenkiintoinen suure on myös vakanssin elektronille aiheuttama potentiaali. HF-teoriassa tämä potentiaali on juuri efektiivinen potentiaali V_{eff} . Kuvissa 4.12 ja 4.13 on esitetty HF-potentiaalit ϕ , V_{xc} ja V_{eff} natriumille ja alumiinille. Harvassa elektronikaasussa (Na) V_{xc} :stä tulee suurempi kuin sähköstaattisesta potentiaalista ϕ . Potentiaaleissa on samanlaisia oskillaatioita kuin elektronitiheydessä.

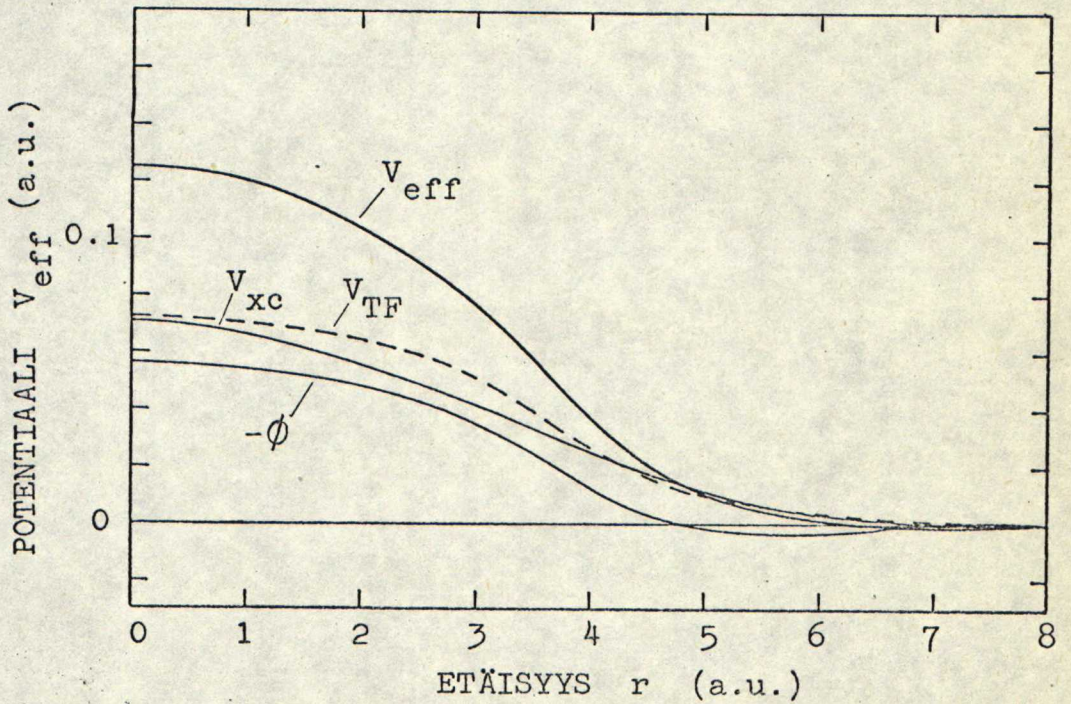
Taulukossa 4.2 on eri menetelmillä laskettujen potentiaalien arvot origossa. HF-teoria antaa selvästi korkeimman potentiaalin. TF- ja TFW-potentiaalit ovat varsin lähellä H-potentiaalia. TFD- ja TFDW-potentiaalien vertailu ei ole mielekästä, koska näistä teorioista saadaan vain sähköstaattinen potentiaali, vaikka niissä otetaan huomioon myös vaihtovuorovaikutus.

Taulukko 4.2. Elektronin sirontapotentiaalin arvo vakanssin keskellä alumiinissa ja natriumissa.

Laskumenetelmä	V(0) (a.u.)	
	Al	Na
HF	0.362	0.125
H	0.294	0.0871
TF	0.269	0.0724
TFW	0.279	0.0781
TFD	0.178	0.0134
TFDW	0.206	0.0411



Kuva 4.12. Hartree-Fock-teorian mukainen elektronin sirontapotentiaali alumiinin vakanssissa, $V_{\text{eff}} = -\phi + V_{\text{xc}}$. V_{TF} on Thomas-Fermi-potentiaali.



Kuva 4.13. Hartree-Fock-teorian mukainen elektronin sirontapotentiaali natriumin vakanssissa, $V_{\text{eff}} = -\phi + V_{\text{xc}}$. V_{TF} on Thomas-Fermi-potentiaali.

4.5.6. Vakanssin aiheuttama ominaisvastus

Sirontapotentiaalista voidaan laskea vakanssin aiheuttama ominaisvastus. Olettamalla metallin fermipinta pallonmuotoiseksi saadaan ominaisvastukselle ρ_r lauseke /2/

$$\rho_r = C_t \frac{4\pi}{Z k_F} \sum_{\ell=1}^{\infty} \ell \sin^2 [\delta_{\ell-1}(k_F) - \delta_{\ell}(k_F)], \quad (4.48)$$

missä C_t on vakanssikonsentraatio ja $\delta_{\ell}(k_F)$ on fermienergialla sironneiden elektronien vaihesiirto. HF-potentiaalista saadaan alumiinille ominaisvastukseksi vakanssikonsentraatiota kohti $\rho_r = 0.60 \mu\Omega\text{cm}/(\text{at.}\%)$. Todellisuudessa metallin elektronitilat eivät ole tasoaaltoja vaan Blochin aaltoja. Tästä aiheutuva korjaustekijä voidaan laskea Bornin approksimaatiolla /2/, kaava (5.14)/ ja sen arvoksi saadaan 1.44, joten ominaisvastukseksi tulee $\rho_r = 0.86 \mu\Omega\text{cm}/(\text{at.}\%)$. Nieminen /2/ on laskenut ρ_r :n TF-potentiaalista ja saanut tuloksen $\rho_r = 0.56 \mu\Omega\text{cm}/(\text{at.}\%)$. Molemmat tulokset ovat selvästi pienempiä kuin kokeellinen tulos $\rho_r = 2.2 \pm 0.6 \mu\Omega\text{cm}/(\text{at.}\%)$. Tämä johtunee olettamuksesta, että fermipinta on pallonmuotoinen /2/.

4.6. Yhteenveto

Metallia käsitellään tasaisen taustavarauksen mallissa, jossa vakanssin muodostaa taustavarauksessa oleva pallonmuotoinen aukko. Elektronitiheys ja elektronien kokema siron-
tapotentiaali on laskettu itsekonsistentisti HF-approksimaatiolla. Taustavarauksen muodolla vakanssissa ei ole todettu olevan suurta vaikutusta elektronitiheyteen. HF-tulosten mukaan elektronitiheys vakanssin keskellä on varsin suuri, noin neljäsosa vakioarvosta n_0 .

HF-yhtälöt on onnistuttu ratkaisemaan varjostettua Greenin funktiota käyttäen. Tulosten numeerista tarkkuutta on tutkittu useilla menetelmillä ja se on todettu hyväksi. HF-elektronitiheys toteuttaa Friedelin summaussäännön ja sen asymptoottinen käyttäytyminen on oikea.

HF-approksimaatio on käytetyistä laskumenetelmistä kvanttimekaanisesti parhaiten perusteltu. Muiden approksimaatioiden hyvyttä voidaan arvioida sillä, kuinka vähän niiden antamat elektronitiheydet poikkeavat HF-tuloksista. Tässä mielessä näyttää TF-approksimaatio olevan selvästi parempi kuin TFD- ja TFDW-approksimaatiot.

5. POSITRONIANNIHILAATIO METALLISSA

5.1. Mittausmenetelmät

β^+ -hajoamisessa syntyvät positronit hidastuvat hyvin nopeasti (~ 10 ps) termisiksi ja annihiloituvat elektronien kanssa. Tavallisin annihilaatioprosessi on kaksikvantti-annihilaatio, jossa syntyvien gammakvanttien energia on 0.511 MeV. Kokeellista tietoa annihilaatiotapahtumasta saadaan elinaika-, kulmakorrelaatio- ja viivanleveysmittauksilla /27,28/. Vapaan positronin elinaika kiinteissä aineissa vaihtelee rajoissa 0.1...0.5 ns ja sen pituus riippuu positronia ympäröivästä elektronitiheydestä.

Kulmakorrelaatiomittauksessa mitataan annihilaatiossa syntyvien kahden gammakvantin välistä kulmaa. Elektronin ja positronin pienistä impulsseista johtuen kulma poikkeaa vain muutamia milliradiaaneja 180° kulmasta. Kulmakorrelaatiomittauksella saadaan siis tietoa positronin ja sitä ympäröivien elektronien impulssijakautumasta. Positronin impulssi on yleensä niin pieni, että kulmakorrelaatiokäyrä kuvaa suoraan elektronien impulssijakautumaa. Tavallisesti mitataan vain impulssin yhtä komponenttia (p_z).

Hyvän resoluution omaavalla gammadetektorilla voidaan mitata Doppler-ilmiöstä johtuva annihilaatioviivan leviäminen. Näin saadaan annihiloituvan elektroni-positroni-parin impulssijakautuma, mutta ei kuitenkaan niin tarkasti kuin kulmakorrelaatiomittauksella.

5.2. Positronin aaltofunktio

Positronin aaltofunktio on laskettu useissa metalleissa Wigner-Seitz-menetelmällä /29/. Koska positroni on positiivinen hiukkanen, on sen esiintymistodennäköisyys pieni ionien kohdalla ja suuri Wigner-Seitz-pallon reunalla. Voimakkaista ionipotentiaaleista johtuen on positronilla suuri nollapisteenergia E_0 (1...5 eV). Tämä määrittää positronin perustilan energian ja Wigner-Seitz-pallon reunalla olevan sähköstaattisen potentiaalin erona. Positronin työfunktio on lähes kaikissa metalleissa positiivinen (0...4 eV), eli positroni on mieluummin metallin sisällä kuin sen ulkopuolella.

Nesteissä ja molekyyläarisissä kiinteissä aineissa positroni muodostaa usein elektronin kanssa sidotun tilan, positroniumatomin. Metalleissa vapaa elektronikaasu estää positroniumin muodostumisen. Elektronikaasussa positroni kerää ympärilleen elektronipilven, jonka säde on suuruusluokkaa $1 a_0$. Varjostusvarauksen muodostamiseen osallistuu suuri joukko elektroneja (johtavuusvyön kaikki elektronit) eikä vain yksi kuten positroniumin muodostuessa.

5.3. Elinaika

Ensimmäisessä approksimaatiossa on positronin annihilaatiotodennäköisyys suoraan verrannollinen elektronitiheyteen n /27/:

$$\Gamma = \Gamma_0 = \pi r_0^2 c n, \quad (5.1)$$

missä r_0 on elektronin klassillinen säde $r_0 = e^2/m_0 c^2$. Positronin elinaika on homogeenisessa elektronikaasussa Γ :n käänteisluku. Oletetaan aluksi, että positroni annihiloituu metallissa vain valenssielektronien kanssa, jolloin n yhtälössä (5.1) on valenssielektronien tiheys. Approksimaatio (5.1) ei ota ollenkaan huomioon elektroni-positroni-korrelaatiota ja antaa sen vuoksi positronille kaikissa metalleissa aivan liian pitkän elinajan. Korrelaatioefektejä on yritetty ottaa huomioon useilla monihiukkasfysiikan laskumenetelmillä. Parhaiten kokeellisiin tuloksiin sopivat Bhattacharyyan ja Singwin /30/ laskemat annihilaationopeudet. Tässä työssä on käytetty Brandtin ja Reinheimerin /31/ ehdottamaa annihilaatiotodennäköisyyttä

$$\Gamma(r_s) = \Gamma_0(r_s) \gamma(r_s) = \frac{12}{r_s^3} \left(1 + \frac{10 + r_s^3}{6} \right) \cdot \frac{1}{n s} \quad (5.2)$$

missä r_s on luvussa 2 määritelty tiheysparametri ja $\gamma(r_s)$ $n s$. korostustekijä.

Kun positroni on epähomogeenisessa elektronikaasussa, voidaan annihilaationopeus λ laskea kaavasta /27/

$$\lambda = \int d\vec{r} |\Psi_+(\vec{r})|^2 \Gamma[r_s(\vec{r})]. \quad (5.3)$$

Ψ_+ on normeerattu positronin aaltofunktio ja $\Gamma[r_s(\vec{r})]$

pisteessä \bar{r} olevaa elektronitiheyttä vastaava annihilaatio-
todennäköisyys.

Todellisissa metalleissa osa positroneista annihiloituu
ionien kuorielektronien kanssa. Annihilaation kokonaistoden-
näköisyys on summa

$$\Gamma = \Gamma_v + \Gamma_c \quad (5.4)$$

missä Γ_v ja Γ_c ovat annihilaatiotodennäköisyydet valenssi-
ja kuorielektronien kanssa. Todennäköisyys, että positroni
annihiloituu kuorielektronin kanssa, voidaan määrittää kulma-
korrelaatiomittauksella ja se vaihtelee alumiinin arvoista
0.19 elohopean arvoon 0.71 /27/.

5.4. Kulmakorrelaatio

Hartree-Fock-approksimaatiossa otetaan monihiukkas-
systeemin yriteaaltofunktioksi yksihiukkasaaltofunktioiden
tulofunktio. Tällöin voidaan todennäköisyys, että positroni
annihiloituu impulssilla p tilassa ψ_i olevan elektronin
kanssa, kirjoittaa muodossa /27/

$$\Gamma_i(\bar{p}) = \frac{\pi r_0^2 c}{(2\pi)^3} \left| \int d\bar{r} e^{-i\bar{p} \cdot \bar{r}} \psi_i(\bar{r}) \Psi_+(\bar{r}) \right|^2 \quad (5.5)$$

Lauseke (5.5) on helppo ymmärtää tapauksessa, jossa posit-
ronin aaltofunktio on vakio (tasoaalto impulssilla $p = 0$):

annihilaatiotodennäköisyys on verrannollinen elektronin aaltofunktion Fourier-muunnoksen neliöön, eli impulssiavaruuden aaltofunktion neliöön. Annihilaation kokonaistodennäköisyys saadaan integroimalla (5.5) yli \vec{p} :n ja laskemalla summa yli tilojen φ_i :

$$\Gamma = \sum_i \int d\vec{p} \Gamma_i(\vec{p}) = \int d\vec{r} |\Psi_+(\vec{r})|^2 \Gamma_0[\vec{r}_s(\vec{r})]. \quad (5.6)$$

Kulmakorrelaatiomittauksessa mitataan vain yhtä impulssin komponenttia. Mitattava suure on

$$I(p_z) = C \int dp_x dp_y \Gamma(\vec{p}), \quad (5.7)$$

missä C on vakio.

Tilavuuteen V suljetussa vapaassa elektronikaasussa yksihiukkastilat ovat tasoaaltoja

$$\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}. \quad (5.8)$$

Jos positronin aaltofunktio on impulssin tilassa $p = 0$ oleva tasoaalto $\Psi_+ = 1/\sqrt{V}$, voidaan yhtälöt (5.5) ja (5.7) helposti integroida ja saadaan

$$I(p_z) \propto (p_F^2 - p_z^2) \theta(p_F^2 - p_z^2), \quad (5.9)$$

missä θ on askelfunktio

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & , \quad x > 0 \\ 0 & , \quad x < 0 \end{cases} \quad (5.10)$$

Kaava (5.9) on alaspäin aukeava paraabeli ja se kuvaa hyvin annihilaatioita yksinkertaisissa metalleissa, joissa kuoriannihilaatioiden osuus on pieni.

Jos yksielektronitiloja ei tunneta, täytyy kulmakorrelaatiokäyrä pyrkiä laskemaan suoraan elektronitiheydestä. Yksinkertaisin approksimaatio on, että positroni jokaisessa pisteessä annihiloituessaan antaa kulmakorrelaatiokäyrään ko. elektronitiheyttä vastaavan paraabelin. Kulmakorrelaatiokäyrä on tällöin

$$I(p_z) \propto \int d\vec{r} |\Psi_+(\vec{r})|^2 \gamma[r_s(\vec{r})] [p_F(\vec{r})^2 - p^2] \theta[p_F(\vec{r})^2 - p^2], \quad (5.11)$$

missä $|\Psi_+(\vec{r})|^2 \gamma[r_s(\vec{r})]$ on todennäköisyys, että positroni annihiloituu pisteessä \vec{r} , ja $p_F(\vec{r})$ on pisteessä \vec{r} olevaa elektronitiheyttä vastaava Fermi-impulssi. Yhtälöä (5.11) on ensimmäisenä ehdottanut Brandt /32/.

Arponen et al /1/ ovat johtaneet impulssitiheydelle ns. sekatiheysapproksimaation (mixed density approximation), joka ottaa huomioon myös ei-lokaalisia efektejä,

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{p}) \propto & \int d\vec{r} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \Psi_+(\vec{r}) \Psi_+(\vec{r}') \\ & \times \Gamma[r_s(\vec{R})] g[k_F(\vec{R})|\vec{r} - \vec{r}'|]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Funktio g on

$$g(x) = \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x), \quad (5.13)$$

ja $\bar{R} = \frac{1}{2} (\bar{r} + \bar{r}')$. Yhtälöistä (5.11) ja (5.12) nähdään, että ne sisältävät elektroni-positroni-korrelaatiosta johtuvan korostustekijän $\gamma(r_s)$, joka ei sisälly yksihiukkastiloista laskettavaan impulssijakautumaan (5.5). Koska impulssijakautuma on kuitenkin ei-lokaalinen suure, on odotettavissa, että korostustekijällä ei ole suurta vaikutusta siihen.

6. POSITRONIANNIHILAATIO VAKANSSISSA

Positronin loukkuuntumista kidevirheisiin kuvataan ns. loukkuuntumismallilla, jonka yleisimmässä muodossaan on esittänyt Seeger /33/. Mallin mukaan lähteestä emittoituneet positronit annihiloituvat vapaina tai loukkuuntuvat kidevirheisiin. Loukkuuntuneet positronit kokevat harvemman elektronitiheyden, mikä nähdään kokeellisesti positronin elinajan pitenemisenä ja kulmakorrelaatiokäyrän kapenemisena.

Vakansseja syntyy metalliin sitä lämmitettäessä. Vakanssikonsentraatio lämpötilassa T noudattaa Arrheniuksen lakia /34/

$$c_t \propto e^{-E_v/k_B T}, \quad (6.1)$$

missä E_v on vakanssin muodostumisenergia ja k_B Boltzmannin vakio. Vakanssikonsentraation vaikutus annihilaatioparametreihin saadaan siis suorittamalla mittaukset useissa lämpötiloissa. Useissa metalleissa on havaittu /27,28/, että positronin keskimääräinen elinaika kasvaa lämpötilan funktiona. Ennen metallin sulamispistettä elinaika saavuttaa vakioarvon, mikä on tulkittu siten, että tällöin kaikki positronit loukkuuntuvat vakansseihin. Näin saadaan suoraan mitattua loukkuuntuneen positronin annihilaatioparametrit. Ennenkuin koetuloksista voidaan selvittää vakanssin ominaisuuksia, pitää kuitenkin tuntea positronitilat vakanssissa ja positronin vaikutus elektronitiloihin.

6.1. Positronin potentiaali vakanssissa

Kuten kappaleessa 5.2 todettiin, on positronilla metallissa suuri kineettinen energia, E_0 . Vakanssin kohdalta puuttuu positiivinen ioni, jolloin positronilla on enemmän liikkumatilaa ja sen liike-energia pienenee. Mallissa, jossa positiivinen taustavaraus on tasainen, on positronin perustila tasoaalto impulssilla $p = 0$. Liike-energian pienenemistä vakanssissa voidaan tässä mallissa kuvata attraktiivisella potentiaalilla

$$V_{\text{kin}} = -E_0 \theta(R_{ws} - r), \quad (6.2)$$

jota on ensimmäisenä esittänyt Hodges /35/.

Positronia vetää vakanssiin myös sähköstaattinen potentiaali. Tämän potentiaalin tarkka laskeminen on elektronipositroni-korrelaatiosta johtuen mahdoton tehtävä. Tässä työssä käytetään viitteen /1/ mallia, jonka mukaan positroni on elektronien varjostama, mutta kokee kuitenkin saman potentiaalin kuin vapaana liikkuessaan. Tätä voidaan perustella sillä, että varjostukseen osallistuvat jokaisessa pisteessä fermipinnan elektronit, ja toisaalta Thomas-Fermi-approksimaation mukaan fermipinnan elektroneilla on kaikkialla sama energia (kemiallinen potentiaali μ). Positronia ympäröivä varjostusvaraus ei näin ollen koe ollenkaan sähköstaattista potentiaalia. Positroni näkee sähköstaattisen potentiaalin, jota laskettaessa ei oteta huomioon varjostusvarausta.

Tämä potentiaali on sama kuin luvussa 4 useilla eri menetel-
millä laskettu potentiaali $\bar{\phi}$.

Positronin korrelaatioenergia riippuu elektronitihey-
destä. Jos positroni liikkuu hyvin hitaasti ja jos elektroni-
tiheyden vaihtelut ovat hitaita, määräytyy positronin korre-
laatioenergia siitä paikallisesta elektronitiheydestä, missä
se kullakin hetkellä on. Koska korrelaatioenergia kasvaa
tiheyden pienetessä, vetää korrelaatioefekti positroneja
alueelle, jossa elektronitiheys on suuri. Vakanssin tapauk-
sessa tätä ilmiötä voidaan kuvata repulsiivisella potenti-
aalilla

$$V_{\text{corr}}(\bar{r}) = E_{\text{corr}}[r_s(\bar{r})] - E_{\text{corr}}^0, \quad (6.3)$$

missä E_{corr}^0 on metallissa olevan vakioelektronitiheyden
aiheuttama korrelaatioenergia. Numeerisissa laskuissa käy-
tetään Bhattacharyyan ja Singwin /30/ laskemaa korrelaatio-
energiaa, jota on approksimoitu funktiolla

$$E_{\text{corr}}(r_s) = \begin{cases} -0.017r_s^2 + 0.142r_s - 0.552, & 2 < r_s < 4 \\ -0.25, & r_s > 4. \end{cases} \quad (6.4)$$

Positronin potentiaalienergia vakanssissa on siis
kolmen termin summa

$$V = V_{\text{kin}} + V_{\text{corr}} + \bar{\phi}. \quad (6.5)$$

Voimakkain termi on kineettisen energian muutos E_0 . Sen ovat Hodges ja Stott /29/ laskeneet useille metalleille Wigner-Seitz-menetelmällä. Φ ja V_{corr} riippuvat aika paljon menetelmästä, jolla ne lasketaan. Kuvassa 6.1 on esitetty Thomas-Fermi- ja Hartree-Fock-menetelmillä saatavat positronin potentiaalit alumiinin ja natriumin vakansseissa.

Brandt /36/ on käyttänyt sähköstaattisen potentiaalin laskemiseen mallia, jossa positroni on vakanssin ulkopuolella täysin varjostumaton. Vakanssissa oleva positroni vetää ympärilleen niin paljon elektroneja, että ne kumoavat positronin varauksen. Elektronitiheyden Brandt on laskenut Thomas-Fermi-yhtälöstä, jossa $n_+(r)$ sisältää nyt myös positronitiheyden:

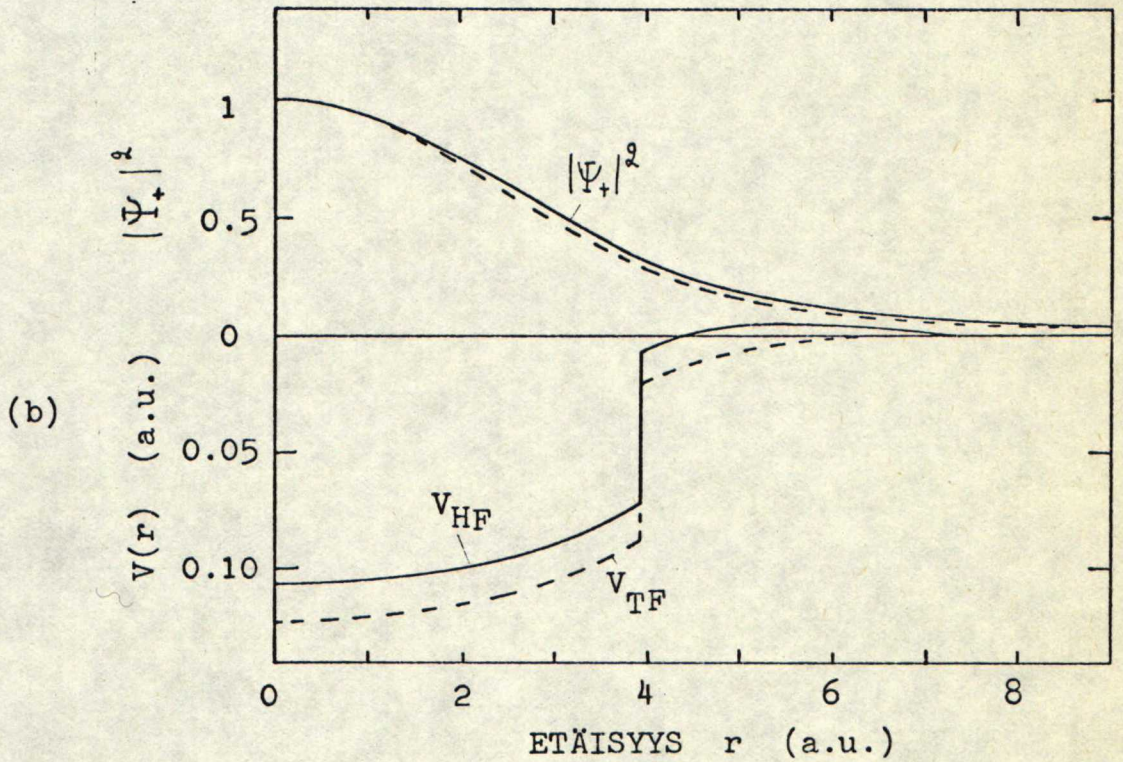
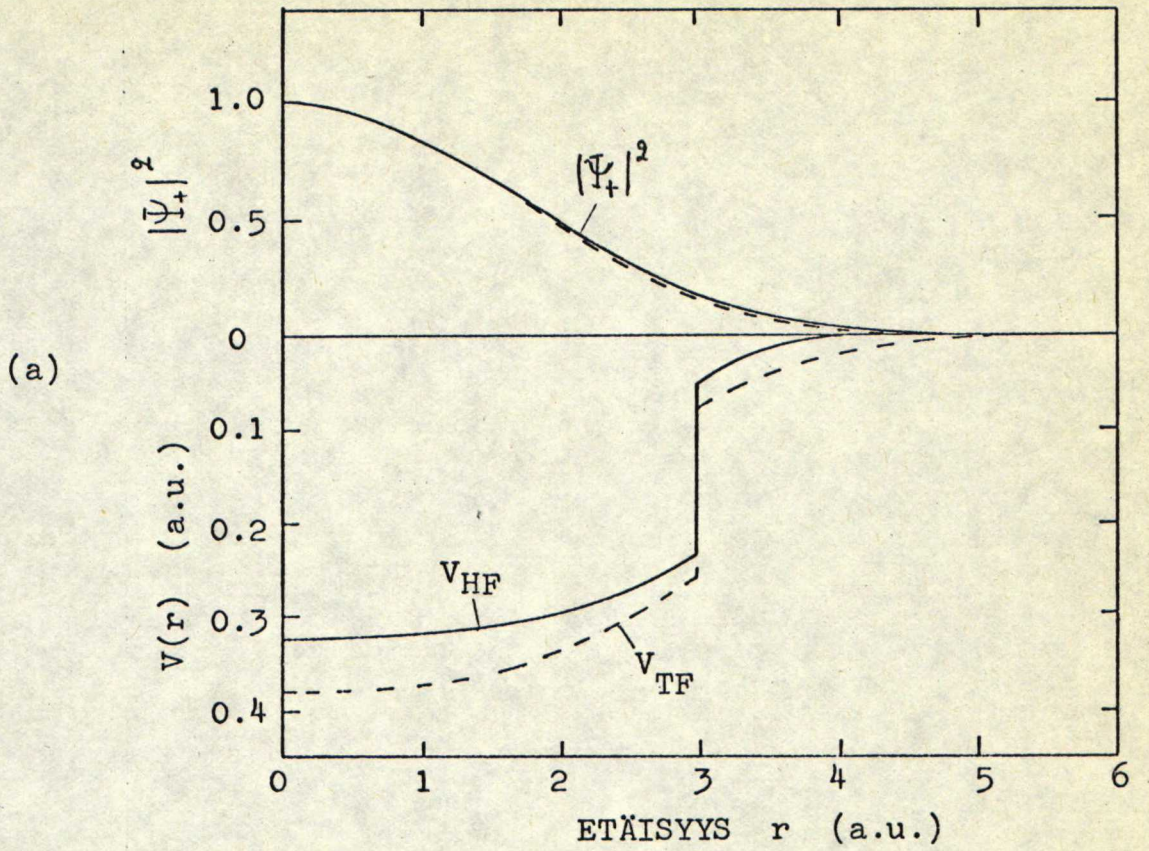
$$n_+(\vec{r}) = n_0 \theta(r - R_{ws}) + |\Psi_+(\vec{r})|^2. \quad (6.6)$$

Elektronijakautuma n ja potentiaali Φ on laskettava itsekonsistentisti TF-yhtälöstä (2.20) ja positronin Schrödingerin yhtälöstä

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_+(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Psi_+(\vec{r}) = E \Psi_+(\vec{r}). \quad (6.7)$$

Brandtin mallin mukaan positronin potentiaali vakanssissa on yksinomaan näin saatu sähköstaattinen potentiaali.

Nämä kaksi mallia, täysin varjostettu ja varjostumaton positroni, edustavat kahta ääritapausta, ja oikea ratkaisu lienee jotakin tältä väliltä. Homogeenisessa elektronika-



Kuva 6.1. Positronin potentiaali ja aaltofunktio a) alumiinin b) natriumin vakanssissa. V_{TF} on Thomas-Fermi- ja V_{HF} Hartree-Fock-teorian mukainen tulos.

sussa on positronin varjostuspilven säde noin $1 a_0$. Tähän verrattuna vaihtelevat positronin aaltofunktio ja elektronitiheys suhteellisen hitaasti, joten tässä käytetty malli tuntuu perustellummalta: positroni on kaikkialla varjostettu, mutta kokee muiden kuin varjostusvarauksen aiheuttaman potentiaalin.

Edellisistä täysin poikkeavaa positronin potentiaalia ovat ehdottaneet Hodges ja Stott /37/. He soveltavat metallin pinnalle esittämäänsä potentiaalia myös vakansseihin. Potentiaali on kaukana metallin pinnasta klassinen peilikuvapotentiaali ja lähellä pintaa se saa arvon $\lim_{r_s \rightarrow \infty} E_{\text{corr}}(r_s) = -0.95$. Metallin sisällä potentiaali on positronin työfunktio Φ_p . Vakanssin tapauksessa potentiaaliksi tulee

$$V(r) = \begin{cases} \Phi_p - \min \left\{ 0.95, \frac{1}{4r} \left(1 - \frac{r}{2R_{ws}} \right)^{-1} \right\}, & r < R_{ws} \\ 0, & r > R_{ws}, \end{cases} \quad (6.8)$$

jossa nollakohta on valittu siten, että potentiaali on nolla metallin sisällä kaukana vakanssista. Vaikka peilikuvapotentiaali kuvaakin hyvin positronin loukkuuntumista metallin pinnalle, on sen käyttö arveluttavaa vakanssin tapauksessa, koska elektronitiheys vakanssin keskelläkin on suuri ($\sim \frac{1}{4} n_0$). Kaava (6.8) antaa tuloksen, jossa potentiaalikuoppa on syvempi vakanssin reunalla kuin sen keskellä.

6.2. Positronin sidosenergia ja elinaika vakanssissa

Positronin aaltofunktio voidaan ratkaista numeerisesti Schrödingerin yhtälöstä (6.7). Positronin perustilan energia on potentiaalin nollakohdan valinnasta johtuen samalla positronin sidosenergia vakanssissa. Elinaika lasketaan lausekkeesta (5.3). Thomas-Fermi-elektronitiheydestä lasketut tulokset on koottu taulukkoon 6.1. Taulukossa on annettu positronin elinaika vakanssissa τ_v ja ehjässä kiteessä τ_b , näiden suhde, positronin nollapiste-energia E_0 , sidosenergia vakanssissa E_b ja todennäköisyys sille, että loukkuuntunut positroni on vakanssin ulkopuolella. Tämän todennäköisyyden määritelmä on

$$P = 4\pi \int_{R_{ws}}^{\infty} dr r^2 |\Psi_+(r)|^2. \quad (6.9)$$

Taulukossa 6.2 on Hartree-Fock-elektronitiheydestä lasketut E_b :n, P :n ja τ_v :n arvot.

Kun vertaillaan HF- ja TF-tuloksia, havaitaan, että HF-potentiaali antaa huomattavasti pienemmän sidosenergian. Elinajoissa ero menetelmien välillä on varsin pieni. Alkali-metalleissa loukkuuntuneen positronin elinaika on niin lähellä loukkuuntumattoman positronin elinaikaa, että jo tämä selittää sen, miksi loukkuuntumista ei ole havaittu näissä metalleissa. Lisäksi positronin sidosenergia alkalimetalleissa on niin pieni, että loukkuuntuminen on epätodennäköistä. HF-potentiaalissa ei litiumin tapauksessa ole

Taulukko 6.1. Thomas-Fermi-elektronitiheydestä lasketut positronin elinaika τ_μ ja sidosenergia E_b vakanssissa. E_o on positronin kineettinen energia ehjässä kiteessä, P on todennäköisyys, että loukkuuntunut positroni on vakanssin ulkopuolella, τ_b on kaavan (5.2) mukainen elinaika ehjässä kiteessä. Kokeelliset τ_o/τ_b :n arvot on otettu viitteestä /36/. Viimeisessä sarakeessa + tarkoittaa, että loukkuuntuminen on viitteen /38/ mukaan havaittu.

Aine	Z	r_s	E_o eV	E_b eV	P	τ_v ps	τ_b ps	τ_v/τ_b	τ_v/τ_b kok.	loukkuuntuminen havaittu
Li	1	3.25	1.77	0.04	0.85	352	341	1.03		-
Na	1	3.93	1.77	0.19	0.66	416	396	1.05		-
K	1	4.86	1.36	0.26	0.55	456	439	1.04	1.0	-
Rb	1	5.20	1.20	0.26	0.51	465	449	1.04	1.0	-
Cs	1	5.63	1.09	0.27	0.49	473	459	1.03		-
Mg	2	2.65	3.13	1.09	0.45	327	269	1.22		+
Zn	2	2.30	4.62	1.70	0.42	276	216	1.28	1.3	+
Cd	2	2.59	4.35	1.77	0.37	328	260	1.26	1.2	+
Hg	2	2.66	4.22	1.74	0.36	338	270	1.25	1.2	(-)
Al	3	2.07	4.76	2.60	0.33	251	178	1.41	1.3	+
Ga	3	2.19	4.49	2.65	0.31	278	198	1.40	1.3	-
In	3	2.41	4.22	2.55	0.29	319	233	1.37	1.2	+
Tl	3	2.48	4.08	2.50	0.28	331	244	1.36		+
Sn	4	2.21	4.62	3.59	0.23	302	201	1.50		-
Pb	4	2.30	4.35	3.44	0.22	318	216	1.47		+
Cu	1	2.67	4.22	0.44	0.65	301	272	1.11		+
Ag	1	3.01	4.22	0.73	0.54	353	315	1.12		+
Au	1	3.01	4.62	0.93	0.50	357	315	1.13		+

Taulukko 6.2. Hartree-Fock-elektronitiheydestä laskettu positronin sidosenergia E_b ja elinaika τ_v vakanssissa. P on todennäköisyys, että loukkuuntunut positroni on vakanssin ulkopuolella.

Metalli	E_b (eV)	P	τ_v (ps)
Li	ei sidottua tilaa		
Na	0.02	0.85	404
K	0.02	0.80	447
Cs	0.01	0.82	464
Mg	0.59	0.51	322
Al	1.76	0.38	250
Tl	1.72	0.32	331
Sn	2.64	0.25	304

ollenkaan sidottua tilaa. Lasketut elinaikojen suhteet ovat hyvin sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa.

Viitteen /38/ mukaan ei tinassa ole havaittu positronien loukkuuntumista vakansseihin. Taulukkojen 6.1 ja 6.2 mukaan elinajan muutos tinassa on tutkituista metalleista kaikkein suurin. Samoin laskettu sidosenergia on suuri. On ilmeistä, että tinassa ei vakanssikonsentraatio tule ennen sulamispistettä riittävän suureksi, jotta loukkuuntumista havaittaisiin. Tinassa on sulamispiste varsin alhainen 232°C . Tina poikkeaa myös kiderakenteeltaan (timantti) muista metalleista.

Positronin annihilaatioparametrit alumiinin vakanssissa laskettiin vertailun vuoksi myös Brandtin ehdottamalla menetelmällä. Elin aika ja sidosenergia on esitetty taulukossa 6.3 yhdessä muilla menetelmillä saatujen tulosten kanssa. Brandtin laskemat /36/ E_b :n ja τ_v :n arvot poikkeavat tässä samalla menetelmällä lasketuista, koska hän on käyttänyt erikokoista vakanssin sädettä ($2.7 a_0$), joka tässä on R_{WS} ($2.98 a_0$). Eri menetelmillä saadut elinajat eivät poikkea kovin paljoa toisistaan. Sidosenergiat vaihtelevat HF-approksimaation 1.76 eV:sta Brandtin mallin 8.30 eV:iin. Brandtin mallin suuri sidosenergia johtuu siitä, että positronin sähköstaattisen potentiaalin muodostaa varausjakautuma, jossa varaustasapaino ei ole säilynyt.

Taulukko 6.3. Eri menetelmillä laskettu positronin sidosenergia ja elin aika alumiinin vakanssissa.

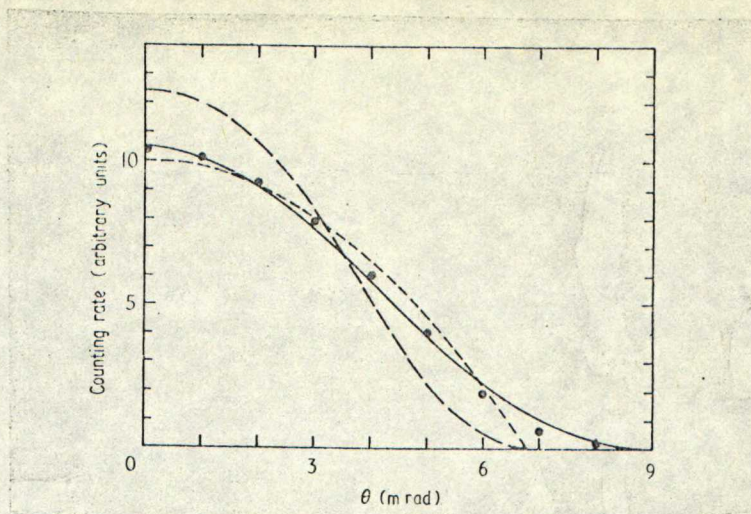
Malli	E_b (eV)	τ_v (ps)
HF	1.76	250
TF	2.60	251
TF, ilman e^-e^+ -korr. /39/	3.41	256
Brandt, vak. säde = R_{WS}	8.30	230
Brandt, vak. säde = $2.7 a_0$ /36/	6.0	243
Kokeellinen arvo /40/	-	246 ± 4

Positronin sidosenergia vakanssissa on useissa metalleissa paljon suurempi kuin vakanssin muodostumisenergia (~ 1 eV). Näissä metalleissa olisi energeettisesti edullisempää, että positroni itse muodostaisi metalliin vakanssin, johon se loukkuuntuisi. Kokeellisesti ei tällaista ilmiötä ole kuitenkaan havaittu. Selityksenä on tapahtuman pieni todennäköisyys: positronin elinaika on hyvin lyhyt, ja toisaalta atomin tulee siirtyessään metallin sisältä sen pinnalle ylittämään potentiaalivalli, joka on korkeampi kuin vakanssin muodostumisenergia.

6.3. Kulmakorrelaatio alumiinin vakanssissa

Viitteessä /1/ on laskettu alumiinin vakanssiin loukkuuntuneen positronin kulmakorrelaatiokäyrä käyttäen sekatiheysapproksimaatiota (5.12) ja lokaalista approksimaatiota (5.11). Elektronitiheys on laskettu TF-approksimaatiolla ja positronin potentiaali on laskettu samoin kuin tässä työssä. Sekatiheyskäyrä on hyvin sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa, kun taas lokaalinen approksimaatio antaa aivan liian kapean kulmakorrelaatiokäyrän, kuva 6.2 /1/.

Koska HF-laskuissa joudutaan laskemaan kaikki yksi-elektronitilat, tarjoutuu samalla hyvä mahdollisuus laskea kulmakorrelaatiokäyrä suoraan näistä, yhtälöstä (5.5). Annihiloituvan elektroni-positroni-parin impulssijakautuma $\Gamma(p)$ saadaan laskemalla summa yli kaikkien yksihiukkasaalto-



Kuva 6.2. Thomas-Fermi-elektronitiheydestä laskettu alumiinin vakanssiin loukkuuntuneen positronin kulmakorrelaatiokäyrä /1/. Ehjä viiva on laskettu sekatiheysapproksimaatiolla ja pitempi katkoinen viiva lokaalisella approksimaatiolla. Lyhytkatkoinen viiva on vapaaelektroniparaabeli. Mustat pisteet ovat koepisteitä.

funktioiden:

$$\Gamma(\vec{p}) = \frac{r_0^2 c}{8\pi^2} \sum_i \left| \int d\vec{r} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \psi_i(\vec{r}) \psi_+(\vec{r}) \right|^2 \quad (6.10)$$

Kun eksponenttifunktio $e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}}$ kehitetään palloharmoonisten funktioiden sarjaksi, elektronien aaltofunktioista erotetaan radiaalinen osa

$$\psi_i(\vec{r}) = R_{k,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.11)$$

ja lasketaan pallokeskiarvo

$$\Gamma(p) = \int d\Omega_p \Gamma(\vec{p}), \quad (6.12)$$

saadaan impulssijakautumalle lauseke

$$\Gamma(\rho) = 8\pi r_0^2 c \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \int_0^{k_F} dk k^2 \left| \int_0^{\infty} dr r^2 j_{\ell}(kr) R_{k,\ell}(r) \Psi_+(r) \right|^2. \quad (6.13)$$

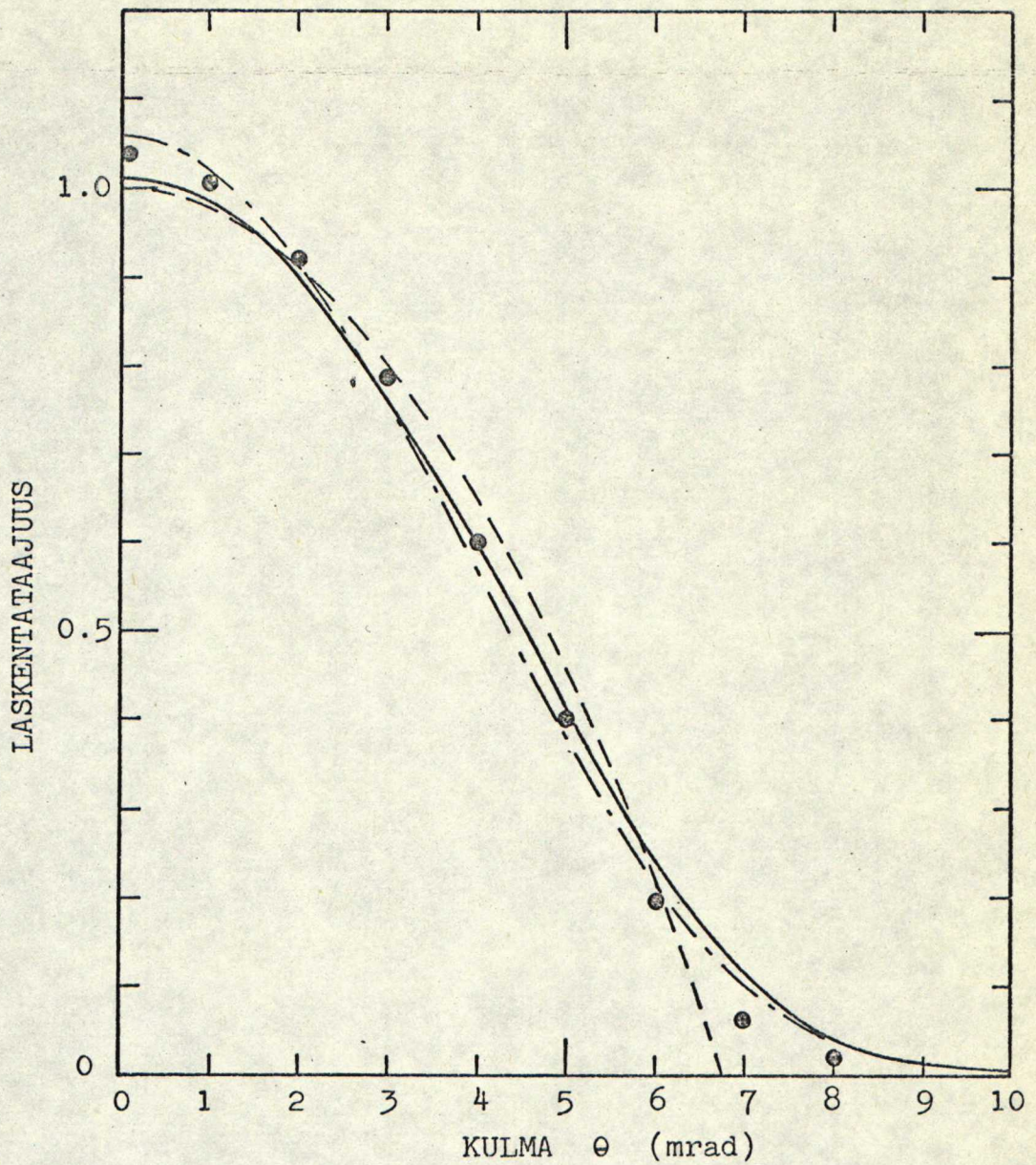
$R_{k,1}(r)$ on radiaalisen Schrödingerin yhtälön (4.25) ratkaisu. Kaavassa (6.13) on oletettu, kuten koko tämän työn ajan, että loukkuuntunut positroni on perustilassaan vakanssissa. Kulmakorrelaatiokäyrä saadaan suorittamalla yhtälön (5.7) mukainen integrointi, mikä isotrooppisessa tapauksessa voidaan lausua myös muodossa

$$I(\rho_z) = \int_{\rho_z}^{\infty} d\rho \rho \Gamma(\rho). \quad (6.14)$$

Alumiinin vakanssille laskettu kulmakorrelaatiokäyrä on esitetty kuvassa 6.3 yhdessä kokeellisen tuloksen /41/ kanssa. Kuvassa on myös HF-elektronitiheydestä sekatiheysapproksimaatiolla laskettu tulos. Vakanssin tapauksessa sekatiheyskulmakorrelaatiokäyrälle voidaan johtaa lauseke /1/

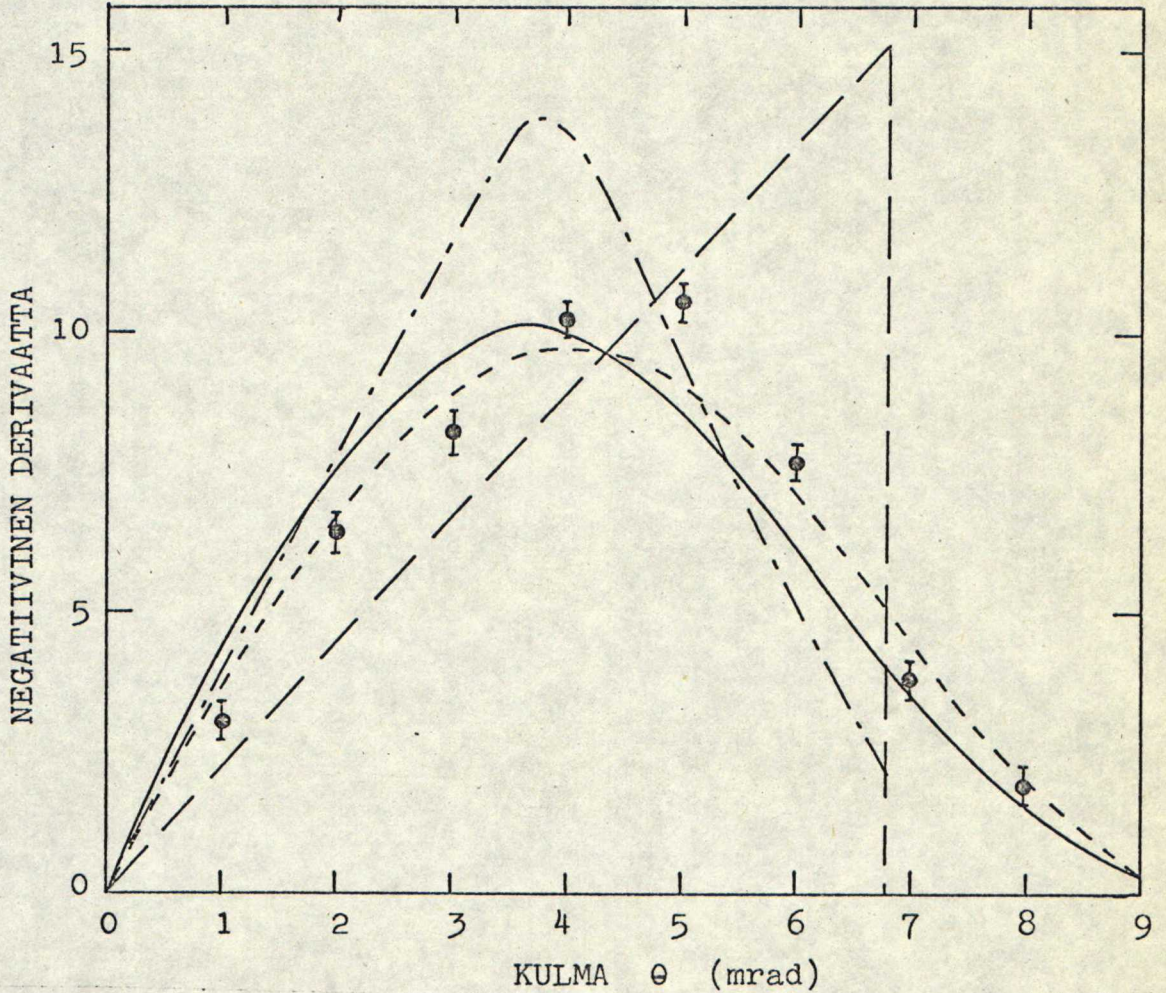
$$I(\rho_z) \propto \int_0^{\infty} dR R^2 \Gamma[r_s(R)] \int_0^{\infty} dz \cos(\rho z) q[k_F(R) z] \times \int_{-1}^1 dt \Psi_+^* \left(\sqrt{R^2 + \frac{z^2}{4}} + Rz t \right) \Psi_+ \left(\sqrt{R^2 + \frac{z^2}{4}} - Rz t \right). \quad (6.15)$$

Yksihiukkastiloista laskettu käyrä sopii hieman huonommin koetuloksiin kuin sekatiheyskäyrä. Erot ovat kuitenkin pieniä.



Kuva 6.3. Hartree-Fock-elektronitiheydestä lasketut kulma-korrelaatiokäyrät. Ehjä viiva on laskettu yksihiukkastiloista ja pistekatkoviiva sekatiheysapproksimaatiolla. Katkoviiva on vapaaelektroniparaabeli. Koepisteet on otettu viitteestä /41/.

Molemmille malleille on yhteistä liian suuri annihilaatioiden osuus suurilla impulssin arvoilla. Kuvassa 6.4 ovat kulmakorrelaatiokäyrien pinta-alanormeeratut derivaattakäyrät. Kuvassa on myös lokaalisella approksimaatiolla (5.11) saatu tulos.

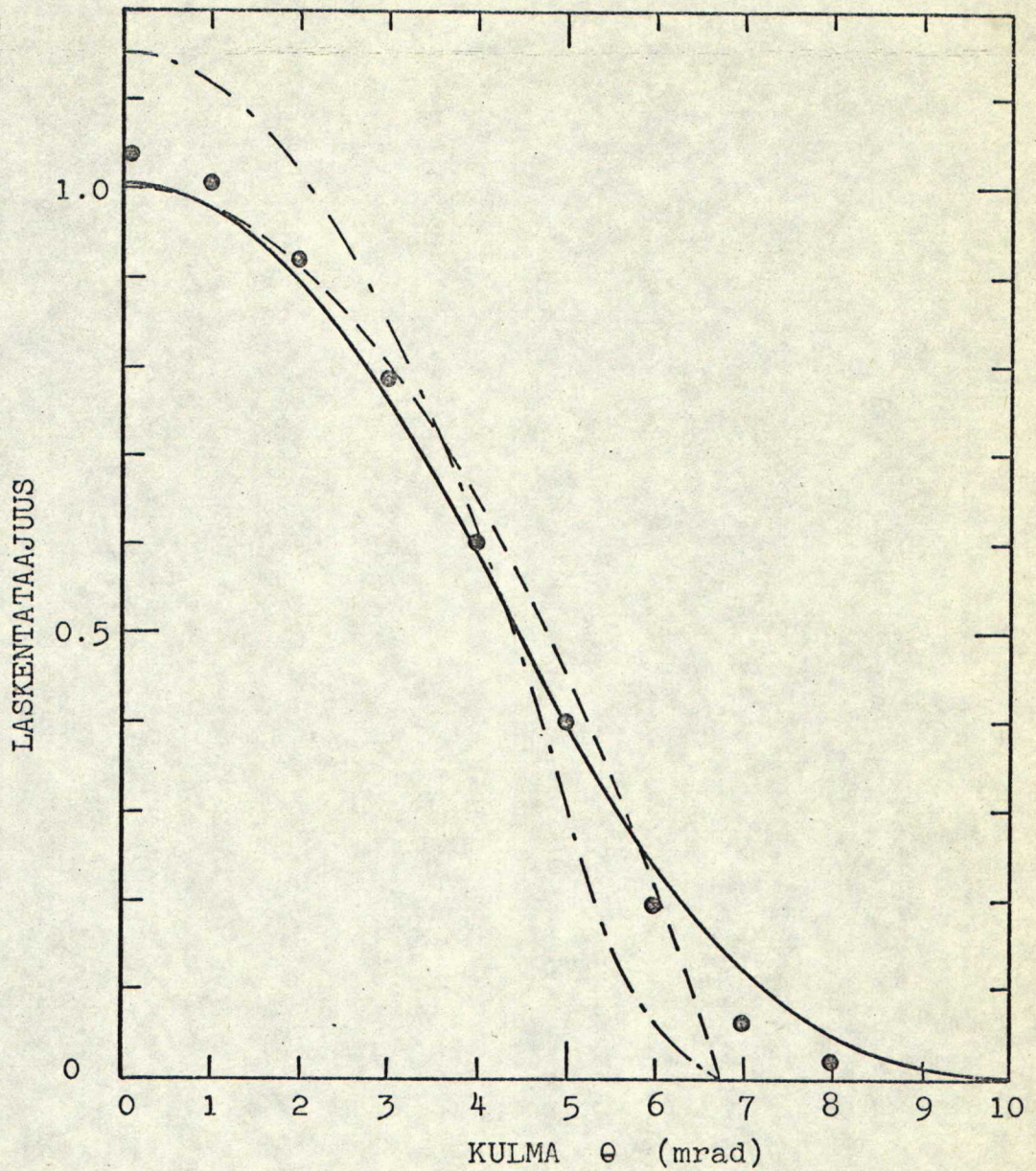


Kuva 6.4. Hartree-Fock-elektronitiheydestä laskettujen kulmakorrelaatiokäyrien derivaattakäyrät. Ehjä viiva on yksihiukkastiloista laskettu, pistekatkoviiva on sekatiheys- ja lyhytkatkoinen viiva lokaalisen approksimaation mukainen tulos. Pitempikatkoinen viiva vastaa vapaaelektroniparaabelia. Koepisteet on otettu viitteestä /41/.

Kulmakorrelaatiokäyrä laskettiin myös Brandtin mallilla lasketusta elektronitiheydestä. Tulokset on esitetty kuvassa 6.5. Sekatiheyskäyrä on hieman huonompi kuin TF- ja HF-elektronitiheyksistä saadut käyrät. Lokaalinen approksimaatio antaa tässäkin tapauksessa aivan liian kapean kulmakorrelaatiokäyrän. Taulukkoon 6.4 on koottu eri menetelmillä lasketuista kulmakorrelaatiokäyristä kaksi parametria, puoliarvo-
leveys ja pinta-alanormeeratun käyrän nollakohdan arvo (paraabelin nollakohta $I(0) = 1$).

Taulukko 6.4. Eri menetelmällä laskettu kulmakorrelaatiokäyrän puoliarvo-
leveys $\theta_{1/2}$ ja korkeus $I(0)$. Kulmakorrelaatiokäyrät on normeerattu siten, että vapaaelektroniparaabelin korkeus on 1.

Laskumenetelmä	elektronitiheys	$I(0)$	$\theta_{1/2}$ (mrad)
koetulos /41/		1.04	4.4
yksihiukkastilat	HF	1.01	4.5
sekatiheysappr.	HF	1.06	4.2
- " -	TF	1.05	4.3
- " -	Brandt	1.00	4.4
lokaalinen appr.	HF	1.25	3.7
- " -	TF	1.24	3.7
- " -	Brandt	1.15	4.1
vapaaelektroniparaabeli		1.00	4.8



Kuva 6.5. Brandtin ehdottaman loukkuuntumispotentiaalin mukaiset kulmakorrelaatiokäyrät. Ehjä viiva on laskettu sekatiheysapproksimaatiolla ja pistekatko-viiva lokaalisella approksimaatiolla. Katkoviiva on vapaaelektroniparaabeli. Koepisteet on otettu viitteestä /41/.

Laskettaessa kulmakorrelaatiokäyrää yksihiukkastiloista ei oteta ollenkaan huomioon elektroni-positroni-korrelaatiosta johtuvaa annihilaatiotodennäköisyyden korostumista harvassa elektronitiheydessä. Tämän vaikutusta arvioitiin laskemalla sekatiheyskäyrä (6.15) myös ilman korostustekijää $\gamma(r_s)$ (kaava (5.2)). Osoittautui, että korostustekijän vaikutus on mitättömän pieni: pinta-alanormeeratuissa käyrissä $I(0)$:n muutos oli noin 0.2 %. Lokaalisesta approksimaatiosta laskettuun kulmakorrelaatiokäyrään korostustekijällä oli suurempi vaikutus, $I(0)$:n muutos oli 5 %.

6.4. Johtopäätökset

Positronin annihilaatioparametrit on laskettu alumiinissa käyttäen kahta eri potentiaalimallia. Brandtin esittämällä mallilla saadaan liian lyhyt positronin elinaika (230 ps) ja liian leveä kulmakorrelaatiokäyrä, jos käytetään vakanssin säteenä Wigner-Seitz-sädettä. Brandt on itse käyttänyt sädettä $2.7 a_0$ ja saanut hieman parempia tuloksia, mutta laskumenetelmää eikä perusteita säteen valinnalle ole vielä julkaistu /36/. Viitteen /1/ potentiaali antaa paremmin koetuloksia vastaavat annihilaatioparametrit ja se on ehkä myös fysikaalisesti paremmin perusteltu.

Eri metalleille lasketut elinajat vastaavat hyvin kokeellisia loukkuuntumistuloksia. HF-approksimaatio antaa hieman parempia tuloksia kuin TF-approksimaatio. Tämä johtuu pääasiassa pienemmästä positronin potentiaalista HF-approksimaatiossa.

Kulmakorrelaatiokäyrän laskemiseksi on esitetty kolme eri menetelmää. Vakanssissa ovat tiheysvaihtelut niin suuria, että lokaalinen approksimaatio (5.11) on aivan käyttökelvoton. Sekatiheysapproksimaatiosta (5.12) laskettu kulmakorrelaatiokäyrä on varsin lähellä yksihiukkastiloista laskettua käyrää, joten sen käyttö epähomogeenisissa systeemeissä on perusteltua. Sekä sekatiheyskäyrä että yksihiukkastiloista laskettu käyrä kuvaavat varsin hyvin kokeellista tulosta.

Koska lasketut annihilaatioparametrit ovat hyvin sopu-
soinnussa kokeellisten tulosten kanssa, kuvaavat HF- ja TF-
elektronitiheydet ilmeisesti varsin hyvin todellista keski-
määräistä elektronitiheyttä vakanssissa.

7. TIIVISTELMÄ

Metallia on tarkasteltu mallissa, jossa ionivaraukset muodostavat tasaisen taustavarauksen. Vakanssin muodostaa taustavarauksessa oleva pallonmuotoinen aukko. Elektronitiheys vakanssissa voidaan laskea toisaalta statistisella Thomas-Fermi-menetelmällä ja toisaalta Hartree- ja Hartree-Fock-menetelmillä. Thomas-Fermi-approksimaatio voidaan johtaa, ja sitä voidaan yrittää parantaa käyttämällä ns. tiheysfunktionaalista formalismia. Tällöin vaihtovuorovaikutus otetaan huomioon Dirac-termillä, ja ei-lokaalisia efektejä voidaan approksimoida gradienttikehitelmällä.

Hartree-Fock-yhtälöiden ratkaisemista helpotetaan yleensä korvaamalla vaihtopotentiaali lokaalisella approksimaatiolla. Tässä työssä käytetään Kohnin ja Sham $/4/$ lokaalista vaihtopotentiaalia yhdessä Wignerin interpolaatiokaavan mukaisen korrelaatiopotentiaalin kanssa.

Hartree- ja Hartree-Fock-approksimaatioilla laskettuja elektronitiheyksiä on verrattu statistisilla menetelmillä saatuihin tuloksiin. Keskimäärin lähinnä Hartree-Fock-tuloksia ovat Thomas-Fermi-elektronitiheydet. Thomas-Fermi-Dirac- ja Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker-teoriat antavat vaihtovuorovaikutuksen ansiosta Hartree-Fock-tuloksiin verrattuna aivan liian pienen elektronitiheyden vakanssin keskellä. Pelkkä gradienttikorjaus vie Thomas-Fermi-tuloksen lähemmäksi Hartree-tulosta, mutta huonontaa Thomas-Fermi-tulosta verrattuna Hartree-Fock-tulokseen.

Elektronitiheyslaskut osoittavat, että Thomas-Fermi-teorian käyttö on metallien johtavuuselektronien tiheyksillä suositeltavampaa kuin sen parannuksien, Thomas-Fermi-Dirac- ja Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker-menetelmien käyttö. Thomas-Fermi-approksimaatiolla, eikä muillakaan statistisilla approksimaatioilla, saada elektronitiheyteen kuitenkaan Hartree-Fock-teorian antamia Friedelin oskillaatioita.

Elektronitiheys on nyt laskettujen Hartree-Fock-tulosten mukaan vakanssin keskellä varsin suuri, noin 20...30 % tiheydestä kaukana vakanssista. Tämä tulos poikkeaa aikaisemmista sirontrateoreettisista tuloksista /19,20/, joiden mukaan vakanssin keskusta on lähes tyhjä elektroneista.

Parhaan keinoon vakanssin elektronirakenteen kokeelliseen tutkimiseen tarjoaa positroniannihilaatio. Vakanssiin loukkuuntuneen positronin elinajat on laskettu Hartree-Fock- ja Thomas-Fermi-elektronitiheyksistä useissa metalleissa. Tulokset eroavat vain vähän toisistaan ja ovat hyvin sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa.

Positronin kulmakorrelaatiokäyrä on Hartree-Fock-approksimaatiossa voitu laskea suoraan yksihiukkastiloista. Näin saatua käyrää on verrattu ns. sekatiheysapproksimaatiolla laskettuun käyrään. Alumiinissa lasketut kulmakorrelaatiokäyrät poikkeavat vain vähän kokeellisesta tuloksesta.

Kokeellisten positronin annihilaatioparametrien valossa näyttävät Thomas-Fermi- ja Hartree-Fock-elektronitiheydet vastaavan hyvin todellista vakanssin elektronirakennetta.

KIRJALLISUUSVIITTEET

1. J. Arponen, P. Hautojärvi, R. Nieminen, E. Pajanne, J. Phys. F 3, 2092 (1973).
2. R. Nieminen, lisensiaattityö, TKK (1973).
3. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
4. W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
5. N.D. Lang, Solid State Phys. 28, 225 (1973).
6. A. Fetter, J.D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems (McGraw-Hill, New York 1971).
7. N.H. March, Advan. Phys. 6, 1 (1957).
8. P. Gombas, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen (Springer-Verlag, Wien 1949).
9. C.F. v. Weizsäcker, Z. Phys. 96, 431 (1935).
10. D.A. Kirzhnits, Sov. Phys. JETP 5, 64 (1957).
11. C.H. Hodges, Can. J. Phys. 51, 1428 (1973).
12. W. Jones, Phys. Lett. 34A, 351 (1971).
13. W. Jones, W.H. Young, J. Phys. C 4, 1322 (1971).
14. E. Merzbacher, Quantum Mechanics (John Wiley & Sons, Inc., New York 1970).
15. J.C. Slater, Int. J. Quant. Chem. 3, 727 (1970).
16. J.H. Wood, Int. J. Quant. Chem. 3, 747 (1970).
17. F. Herman, J.P. van Dyke, I.B. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).
18. D.J.W. Geldart, M. Rasolt, R. Taylor, Solid State Commun. 10, 279 (1972).
19. N.H. March, J.C. Stoddart, Rep. Prog. Phys. 31, 533 (1968).
20. M.J. Stott, S. Baranovsky, N.H. March, Proc. Roy. Soc. Lond. A 316, 201 (1970).

21. S.P. Singhal, Phys. Rev. B 8, 3641 (1973).
22. B. Mrowka, A. Recknagel, Physik. Zeits. 38, 758 (1937).
23. J.R. Smith, Phys. Rev. 181, 522 (1969).
24. N.D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 1, 4555 (1970).
25. H.F. Budd, J. Vannimenus, Phys. Rev. Lett. 31, 1218 (1973).
26. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, Cambridge 1964).
27. R.N. West, Adv. Phys. 22, 264 (1973).
28. I.Ya. Dekhtyar, Phys. Reports 9C, 245 (1974).
29. C.H. Hodges, M.J. Stott, Phys. Rev. B 7, 73 (1973).
30. P. Bhattacharyya, K.S. Singwi, Phys. Lett. 41A, 457 (1972).
31. W. Brandt, J. Reinheimer, Phys. Lett. 35A, 109 (1971).
32. W. Brandt, Positron Annihilation, toim. A.T. Stewart ja L.O. Roellig (Academic Press, New York 1967).
33. A. Seeger, Appl. Phys. 4, 183 (1974).
34. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4. ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York 1971).
35. C.H. Hodges, Phys. Rev. Lett. 25, 284 (1970).
36. W. Brandt, Appl. Phys. 5, 1 (1974).
37. C.H. Hodges, M.J. Stott, Solid State Commun. 12, 1153 (1973).
38. A. Seeger, J. Phys. F 3, 248 (1973).
39. J. Arponen, P. Hautojärvi, R. Nieminen, E. Pajanne, Solid State Commun. 12, 143 (1973).
40. R.M.J. Cotteril, K. Petersen, G. Trumpy, J. Träff, J. Phys. F 2, 459 (1972).
41. J.H. Kusmiss, A.T. Stewart, Adv. Phys. 16, 471 (1967).
42. Handbook of Mathematical Functions, toim. M. Abramowitz ja I.A. Stegun (Dover, New York 1965).

LIITE A: THOMAS-FERMI-YHTÄLÖN RATKAISEMINEN VARJOSTETULLA
GREENIN FUNKTIOLLA

Tekemällä sijoitus $\phi = y/r$ saatiin TF-yhtälö muotoon

$$y'' - k^2 y = \alpha r \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y}{r}\right)^{3/2} - k^2 y - 4\pi n_+, \quad (\text{A.1})$$

missä α ja μ ovat vakioita. Seuraavassa osoitetaan, että Greenin funktio (4.12) johtaa suppenevaan iteraatioon (4.13), kun vakio k valitaan sopivasti.

Olkoon yhtälön (A.1) tarkka ratkaisu y ja alkuarvaus ratkaisulle y_1 . Merkitään poikkeamaa oikeasta ratkaisusta Δy_1 :llä, $\Delta y_1 = y_1 - y$. Seuraavan kierroksen ratkaisu olkoon y_2 ,

$$y_2 = \int_0^\infty dr' g(r, r') \psi[r', y_1(r')]. \quad (\text{A.2})$$

y_2 poikkeaa oikeasta ratkaisusta määrällä

$$\begin{aligned} \Delta y_2 = y_2 - y &= \int_0^\infty dr' g(r, r') \left\{ \alpha r' \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y_1(r')}{r'}\right)^{3/2} \right. \\ &\quad \left. - \alpha r' \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y(r')}{r'}\right)^{3/2} - k^2 (y_1(r') - y(r')) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Lausutaan y_1 , Δy_1 :n ja y :n avulla, josta seuraa

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y_1}{r}\right)^{3/2} &= \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y}{r} + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta y_1}{r}\right)^{3/2} \\ &= \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y}{r}\right)^{3/2} + \frac{3}{2} \left(1 + \frac{1}{\mu} \frac{y}{r}\right)^{1/2} \frac{\Delta y_1}{\mu r} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Kun tämä sijoitetaan yhtälöön (A.3), saadaan erotukselle Δy_2 lauseke

$$\Delta y_2 = \int_0^{\infty} dr' g(r, r') k^2 \left[\frac{3\alpha}{2\mu} \left(\frac{n(r)}{n_0} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{k^2} - 1 \right], \quad (\text{A.5})$$

missä $\phi = y/r$ on lausuttu n :n avulla käyttäen yhtälöä (2.17).

Valitaan k siten, että

$$k^2 > \max \left[\frac{3\alpha}{2\mu} \left(\frac{n(r)}{n_0} \right)^{1/3} \right]. \quad (\text{A.6})$$

Tällöin hakasulkulausekkeen itseisarvo yhtälössä (A.5) on aina pienempi kuin yksi. Olkoon $\Delta y_{1, \max}$ y_1 :n maksimipoikkeama y :stä. Tällöin

$$|\Delta y_2| \leq |\Delta y_{1, \max}| \int_0^{\infty} dr' g(r, r') k^2 = |\Delta y_{1, \max}| (1 - e^{-kr}), \quad (\text{A.7})$$

mikä osoittaa iteraation suppenemisen.

Vakanssin tapauksessa pätee Thomas-Fermi-elektroni-
tiheydelle: $n(r) \leq n_0$. Tällöin vakioksi k on järkevää
valita $k = \sqrt{\frac{3\alpha}{2\mu}}$, mikä on juuri Thomas-Fermi-varjostusvakio.

LIITE B: NUMEERISISTA MENETELMISTÄ

B.1. TF- ja TFD-laskut

TF- ja TFD-yhtälöt ratkaistiin käyttämällä varjostettua Greenin funktiota (katso 3.4.2.). Integroinnissa (4.12) käytettiin trapetsikaavaa, ja jakoväliksi h valittiin

$$h = \frac{R_{WS}}{N + 1/2} , \quad (B.1)$$

missä N on kokonaisluku. Näin valitulla h :lla ei n_+ :n epä-jatkuvuuskohdasta pisteessä R_{WS} aiheudu mitään virhettä. Integrointi kaavassa (4.13) ulotettiin etäisyydelle $2.5R_{WS}$. N :n arvolla 80 (kaavassa (B.1)) saavutettiin riittävä tarkkuus.

B.2. TFW- ja TFDW-laskut

TFDW-yhtälöt (4.16-17) voidaan hajottaa neljäksi ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöksi:

$$\frac{d\phi}{dr} = \varphi \quad (B.2)$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{2}{r}\varphi + 4\pi(n_+ - n) \quad (B.3)$$

$$\frac{dn}{dr} = u \quad (B.4)$$

$$\frac{du}{dr} = -\frac{2}{r}u + \frac{1}{2n}u^2 + 18(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3} - 36\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}n^{4/3} - 36n(\phi - \mu). \quad (B.5)$$

Reunaehdot origossa ovat $\varphi(0) = u(0) = 0$. Yhtälöryhmä (B.2-5) on ratkaistu origosta lähtien yksiaskelmenetelmällä

$$y_{n+1} = y_n + h y_n' \quad (\text{B.6})$$

missä y on jokin funktioista n , u , ϕ , φ . $n(0):n$ ja $\varphi(0):n$ arvoja varioidaan, kunnes integroimisalueen päätepisteessä b toteutuvat reunaehdot (4.19) ja $n(b) = 0$. Molemmat ehdot saatiin toteutumaan noin 1 %:n tarkkuudella. Jakoväli h laskettiin kaavasta (B.1) $N:n$ arvolla $N = 100$.

TFW-yhtälöt saadaan jättämällä yhtälöstä (B.5) pois Diracin vaihtotermi $-36(\frac{2}{\pi})^{1/3} n^{1/3}$. TFW-yhtälöt ratkaistiin samalla tavalla kuin TFDW-yhtälöt.

B.3. HF-laskut

Schrödingerin yhtälö (4.25) ratkaistiin Milnen menetelmällä /42/:

$$\text{ennustaja: } y_{n+1} = y_n + y_{n-2} - y_{n-3} + \frac{h^2}{4} (5y_n'' + 2y_{n-1}'' + 5y_{n-2}'') \quad (\text{B.7})$$

$$\text{korjaaja: } y_{n+1} = 2y_n - y_{n-1} + \frac{h^2}{12} (y_{n+1}'' + 10y_n'' + y_{n-1}'') \quad (\text{B.8})$$

lähtien reunaehdosta $u_{k,1}(r) \propto r^{1+1}$, kun $r \rightarrow 0$. Ratkaisu normeerattiin käyttäen reunaehto (4.30). Integroimisalue $[0, b]$ jaettiin tasavälisesti M :ään osaan ja h määrättiin yhtälöstä (B.1) seuraavasti: cesiumin ja kaliumin tapauksissa $M = 150$ ja $N = 40$, muissa metalleissa $M = 100$ ja $N = 30$.

Koska impulssimomentista johtuva potentiaali on singulaarinen, käytettiin origon läheisyydessä, noinetäisyydelle $0.5 a_0$, tiheämpää jakoväliä $h' = h/5$.

Besselin funktio $j_1(z)$ laskettiin seuraavasti: etäisyydelle $0.4 \cdot l$ käytettiin sarjakehitelmää /42/

$$j_l(z) = \frac{z^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)} \left\{ 1 - \frac{\frac{1}{2} z^2}{1! (2l+3)} + \cdots \right\} \quad (\text{B.9})$$

ja suuremmilla $r:n$ arvoilla rekursiokaavaa

$$j_{l+1}(z) = (2l+1) \frac{j_l(z)}{z} - j_{l-1}(z). \quad (\text{B.10})$$

Funktiot $j_1(kb)$, $j'_1(kb)$, $y_1(kb)$ ja $y'_1(kb)$ kaavassa (4.28) laskettiin rekursioyhtälöistä (B.10) ja

$$j'_l(z) = j'_{l-1}(z) - (l+1) \frac{j_l(z)}{z} \quad (\text{B.11})$$

(samat yhtälöt pätevät j_1 :lle ja y_1 :lle).

Sähköstaattinen potentiaali Φ on laskettu, kuten TF-laskussakin, käyttäen varjostettua Greenin funktiota ja integroinnissa trapetsikaavaa.

Integraali yli $k:n$ kaavassa (4.38) on laskettu Simpsonin säännöllä.

B.4. Positronilaskut

Kun positronin Schrödingerin yhtälöön (6.7) tehdään sijoitus $y = r\psi$, voidaan se ratkaista Milnen menetelmällä (B.7-8). Potentiaalin kantaman ulkopuolella ($r > b$) ratkaisu on muotoa

$$y(r) = c e^{-\sqrt{2E}r} \quad (B.12)$$

Schrödingerin yhtälö (6.7) on ratkaistu b :stä origoon päin lähtemällä ehdosta (B.12). Energian ominaisarvoa E on varioitu, kunnes origossa toteutuu reunaehto $y(0) = 0$.

Elinajan ja kulmakorrelaation integroinneissa on käytetty Simpsonin sääntöä. Integroimisalue on jaettu tasavälisiin osiin seuraavasti: kaavoissa (5.3), (5.11) ja (6.9) on käytetty noin 100 pistettä, kaavassa (6.13) sisemmässä integraalissa noin 100 ja ulommassa noin 40 pistettä ja kaavan (6.15) kaikissa integraaleissa noin 20 pistettä. Kaavassa (6.13) on integrointi ulotettu etäisyydelle $2b$. Alueessa $[b, 2b]$ on elektronitiloja approksimoitu funktiolla

$$R_{k,l}(r) \cong j_l[kr + \delta_l(k)] \quad (B.13)$$

ja positronin aaltofunktiota funktiolla (B.12).

LIITE C: HARTREE-FOCK-ELEKTRONITIHEYD ERI METALLIEN
VAKANSSEISSA

Tämän liitteen kuvissa on esitetty Hartree-Fock- ja Thomas-Fermi-elektronitiheydet seuraavien metallien vakansseissa: Li, Na, K, Cs, Be, Mg, Al, Tl, Sn. Ehjä viiva on Hartree-Fock- ja katkoviiva Thomas-Fermi-elektronitiheys. Elektronitiheyden yksikkönä on käytetty ehjän metallin vakioelektronitiheyttä n_0 :

$$n_0 = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \frac{1}{a_3} . \quad (C.1)$$

Etäisyys origosta on esitetty yksiköissä R_{ws} :

$$R_{ws} = Z^{1/3} r_s a_0 . \quad (C.2)$$

Hartree-Fock-elektronitiheyksissä suurilla r :n arvoilla esiintyvät oskillaatiot on piirretty kuviin suurennettuina. Pystysuora katkoviiva suurennetuissa kuvissa on integroimisalueen raja.

